

1970

Michael Blätte

INFRAROT-EMISSIVITÄTS-SPEKTROSKOPIE

AN STÖRSTELLEN IN HALBLEITERN

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Johann Wolfgang Goethe-Universität
zu Frankfurt am Main

vorgelegt von

M i c h a e l B l ä t t e

aus Ludwigshafen am Rhein

Juli 1970

Gedruckt mit Genehmigung der Naturwissenschaftlichen

Fakultät der Universität Frankfurt am Main



Dekan: Prof. Dr. G. Schneider

Erster Berichterstatter: Prof. Dr. H. J. Queisser

Zweiter Berichterstatter: Prof. Dr. W. Martienssen

Tag der mündlichen Prüfung: 7. September 1970

Zusammenfassung	1
I Einleitung und Übersicht	2
II Experimenteller Teil	4
1. Emissivität	4
2. Erweiterung der Emissivitätsspektroskopie	9
3. Anwendungsbereich	10
III Beispiele	12
1. Das optische Verhalten von GaP	12
2. Kohlenstoffgehalt in Si	14
IV Emissivität von Selen	16
1. Präparation der Se-Kristalle	16
2. Ergebnisse	17
2.1 Multiphononenabsorption	18
2.2 Intrabandübergang	19
2.3 Elektronische Übergänge	20
V Tiefe Störstellen in GaAs	21
1. Präparation der GaAs-Proben	21
2. Photolumineszenzmessungen an Ag- und Au-dotiertem GaAs	23
2.1 Leitungsband-Akzeptor-Rekombination in GaAs : Ag	23
2.2 Phononengekoppelte Emission	25
2.3 Photolumineszenz an p-leitendem GaAs : Au	26
2.4 Zusätzliche Emissionslinien von Ag- und Au-dotiertem GaAs	27
2.5 Phononenkopplung an tiefe Zentren	29

3. Infrarotabsorption	31
3.1 Übersichtsspektren	32
3.2 Vergleich der Kontinuumsabsorption mit theoretischen Modellvorstellungen	36
Literaturverzeichnis	40
Tabellen	46
Verzeichnis der Abbildungen	49

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

1. Emittance Spectroscopy as a Diagnostic Tool for Semiconductors in "Semiconductor Silicon", herausgegeben von R. Haberecht und L. Kern, New York 1969, S. 558
2. A Novel Technique for Measuring Reflectivities in the Near Infrared, Optics Commun. 1, 460 (1970)
3. Photoluminescence of Ag-Doped p-Type GaAs, Veröffentlichung demnächst in Solid State Comm.

1. Einführung

2. Zielsetzung

3. Vergleich der verschiedenen
mit den verschiedenen

4. Ergebnisse

5. Diskussion

6. Zusammenfassung

7. Literaturverzeichnis

8. Anhang

9. Tabellen

10. Abbildungen

11. Glossar

12. Index

13. Literaturverzeichnis

14. Anhang

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird ein Emissivitäts-Spektrometer beschrieben, das zur optischen Charakterisierung von Halbleitern im Infraroten geeignet ist, speziell in Wellenlängenbereichen, in denen nur kleine Absorptionskonstanten auftreten. Als Strahlungsquellen werden schwarze Körper verwendet. Eine Erweiterung der Emissivitätsspektroskopie führt zur vollständigen Bestimmung der optischen Konstanten n und k . Die Wirkungsweise dieser Infrarotspektroskopie wird an GaP und an der lokalen Schwingung des Kohlenstoffs in Si demonstriert. Emissivitätsmessungen an trigonalem Selen ergeben neue Ergebnisse mit Hinweisen auf einen Intravalenzband-Übergang und elektronische Übergänge in Störstellen. Schließlich wird die Anregung und Ionisation der tiefen Akzeptoren Mn, Cu, Ag und Au in GaAs untersucht. Photolumineszenzmessungen werden zur Beschreibung dieser Zentren herangezogen. Zunehmende Bindungsenergie führt zu einer Abnahme der optischen Wirkungsquerschnitte und erniedrigt die Oszillatorstärke in angeregte Zustände im Vergleich zu Kontinuumsübergängen. Die Kopplung von Phononen an die lokalisierten Zentren nimmt linear mit der Bindungsenergie der Akzeptoren Mn, Cu, Ag und Au in GaAs zu.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

I. Einleitung und Überblick

Die Infrarot-Spektroskopie an Halbleiterkristallen führt zu wichtigen Aufschlüssen über die elektronische Bandstruktur, die Gitterschwingungen und die optischen Eigenschaften von Störstellen im Wirtskristall. Die vorliegende Arbeit ist eine Zusammenfassung infrarotspektroskopischer Ergebnisse, die an verschiedenen Halbleiter-Einkristallen gewonnen wurden. Dabei wird ein Verfahren angewendet, das sich als empfindliche diagnostische Untersuchungsmethode bewährt hat: Die Messung der Emissivität im Infraroten. Diese Methode ist besonders dann gut geeignet, wenn kleine Absorptionskonstanten nachzuweisen sind oder geringe Verunreinigungskonzentrationen im Kristall vorliegen. Die Meßanordnung, die darauf beruht, das thermische Emissionsvermögen einer Probe bei einer bestimmten Temperatur mit dem Emissionsvermögen eines schwarzen Körpers zu vergleichen, wird im Abschnitt II beschrieben. Geringfügige Umbauten des Emissivitäts-Spektrometers erlauben es außerdem, Reflexions- und Emissionsvermögen von Proben gleichzeitig zu messen.

Als Beispiel für die Charakterisierung eines Halbleiters mit dieser Methode wird kurz das optische Verhalten von GaP betrachtet. Die Anwendung der Emissivitäts-Spektroskopie auf lokalisierte Phononen ist am Beispiel des Kohlenstoffs in einkristallinem Si demonstriert (Abschnitt III).

Einige Untersuchungsergebnisse, die sowohl die Bandstruktur und elektronische Störstellen, als auch Phononenprozesse des

Elementhalbleiters Selen in der trigonalen Modifikation betreffen, sind im Abschnitt IV enthalten.

Schließlich wird der Problemkreis tiefer Stöstellen im III-V-Verbindungshalbleiter GaAs im Abschnitt V erörtert werden. Hier finden die Anregungszustände gebundener Löcher an tiefen Akzeptoren, sowie deren Wechselwirkung mit Phononen besonderes Interesse. Neben Emissivitätsmessungen wird über Ergebnisse aus Photolumineszenzuntersuchungen berichtet.

II. Experimenteller Teil

In diesem Abschnitt wollen wir uns mit der experimentellen Untersuchungsmethode befassen, die auf Grund ihrer Empfindlichkeit ganz wesentlich dazu beigetragen hat, die später zu diskutierenden optischen Eigenschaften von Störstellen in Se und GaAs zu charakterisieren.

Das Meßprinzip, von dem die Rede sein wird, besteht darin, das thermische Emissionsvermögen eines beliebigen Festkörpers bei einer bestimmten Temperatur in Abhängigkeit von der Wellenlänge mit dem Emissionsvermögen eines schwarzen Körpers zu vergleichen, der die gleiche Temperatur wie die Probe besitzt. Dieses Verfahren ist von Potter und Stierwalt^{1,2} entwickelt und die optische Anordnung im wesentlichen übernommen worden. Einige Erweiterungen des Prinzips werden im folgenden diskutiert werden.

1. Emissivität

Betrachten wir einen beliebigen Körper bei einer Temperatur T , dann ist die thermisch emittierte Strahlungsleistung im Wellenlängenbereich $\Delta\lambda$ gegeben durch:

$$W_p(\lambda, T) \Delta\lambda = E(\lambda, T) W(\lambda, T) \Delta\lambda \quad (1)$$

Hierbei bedeutet $W(\lambda, T)$ die Strahlungsleistung eines idealen schwarzen Körpers, die nach dem Planck'schen Gesetz emittiert wird. $E(\lambda, T)$ ist ein dimensionsloser Faktor, der das Emissionsvermögen einer nichtschwarzen thermischen Strahlungsquelle in Abhängigkeit von der Wellenlänge und der Temperatur beschreibt.

Dieses Emissionsvermögen, im folgenden kurz mit Emissivität bezeichnet, ist auf Grund des Kirchhoff'schen Satzes gleich dem Absorptionsvermögen $A(\lambda, T)$:

$$E(\lambda, T) = A(\lambda, T) \quad (2)$$

Im thermischen Gleichgewicht muß ferner der Energiesatz erfüllt sein:

$$R(\lambda, T) + A(\lambda, T) + T(\lambda, T) = 1 \quad (3)$$

Die Summe von reflektierten, absorbierten und schließlich transmittierten Anteilen eines von außen auf die Probe treffenden Strahlungsfeldes müssen gleich Eins sein. Während die Messung der Größen $R(\lambda, T)$ und $T(\lambda, T)$ üblicherweise fast ausschließlich zur Charakterisierung eines Festkörpers benutzt worden sind, gibt es nach Gl. (2) und (3) noch eine dritte Möglichkeit das optische Verhalten von Festkörpern zu untersuchen, nämlich die Messung der Emissivität.

Betrachten wir eine planparallele Probe und wählen wir die Beobachtungsrichtung senkrecht zur Probenoberfläche, dann sind die Größen R , T und A mit den optischen Konstanten α und r verknüpft durch die folgenden Gleichungen³

$$T(\lambda) = \frac{(1 - r^2)^2 \exp(-\alpha d)}{1 - r^4 \exp(-2\alpha d)} \quad (4)$$

$$R(\lambda) = \frac{r^2 [1 + (1 - 2r^2) \exp(-2\alpha d)]}{1 - r^4 \exp(-2\alpha d)} \quad (5)$$

$$A(\lambda) = E(\lambda) = \frac{(1 - r^2)(1 - \exp(-\alpha d))}{1 - r^2 \exp(-\alpha d)} \quad (6)$$

Hierin bedeuten d die Dicke der Probe, α ist der Absorptionskoeffizient und

$$r = \frac{n - ik - 1}{n - ik + 1} \quad (7)$$

der Reflexionskoeffizient, der mit dem Brechungsindex n und dem Extinktionskoeffizient $k = \alpha \cdot \lambda / 4\pi$ verknüpft ist.

Für den Fall, daß $\alpha d \ll 1$ ist, vereinfacht sich Gl. (6) zu

$$E \approx \alpha d \quad (8)$$

Nahezu transparente Proben oder Proben mit begrenzter Dicke zeigen also ein Emissionsvermögen, welches direkt proportional zum Absorptionskoeffizienten α ist und nicht durch den Brechungsindex beeinflusst wird. Dieser wichtige Fall ist besonders für Halbleiter von Bedeutung, die häufig im Infraroten kleine Absorptionskoeffizienten aufweisen. Geringe Störstellenkonzentrationen, Phononen und deren Kombinationsschwingungen, sowie lokalisierte Phononen sind mit der Emissivitätsmethode besonders empfindlich nachweisbar.

Abbildung 1 zeigt schematisch, wie ein Emissivitätsspektrum erhalten werden kann. Die Probe befindet sich auf der Temperatur T_2 und sei einem schwarzen Strahlungsfeld $W(\lambda, T_1)$ ausgesetzt. In Beobachtungsrichtung, senkrecht zur Probenoberfläche, erhält man unter Berücksichtigung der Gl. (2) und (3) eine Strahlungsintensität:

$$E(\lambda, T) \{ W(\lambda, T_2) - W(\lambda, T_1) \} = W(\lambda, T_1) \quad (9)$$

Durch Einfügen eines Choppers mit verspiegelten Sektorenflügeln, der abwechselnd den Strahlengang zur Probe und zur Hintergrundsstrahlung $W(\lambda, T_2)$ freigibt, erhält man schließlich ein Differenzsignal

$$S(\lambda) = E(\lambda) \{ W(\lambda, T_2) - W(\lambda, T_1) \}, \quad (10)$$

welches direkt proportional zu $E(\lambda)$ ist. Als Faktor tritt die Differenz der Strahlungsleistungen zweier schwarzer Körper auf, die die Temperatur T_1 und T_2 haben. Durch die Wahl dieser Temperaturen kann die Höhe des Signals $S(\lambda)$ bestimmt werden. Zur endgültigen Bestimmung von $E(\lambda)$ ist die Kenntnis des Faktors $W(\lambda, T_2) - W(\lambda, T_1)$ notwendig. Die Normierung wird dadurch erreicht, daß an die Stelle der Probe ein schwarzer Körper gesetzt wird, der die gleiche Temperatur wie die Probe hat. Da jetzt $E(\lambda) = 1$ ist, erhält man

$$S_0(\lambda) = W(\lambda, T_2) - W(\lambda, T_1) \quad (11)$$

Die Division von Gl. (10) und (11) führt zu den gewünschten Ergebnis der Normierung.

In der Abb. 2 ist der experimentelle Aufbau des Emissivitäts-Spektrometers gezeigt. Die für die Untersuchungsmethode wichtigen Einzelteile mit dem eben skizzierten Strahlengang sind in einer temperaturstabilisierten und auf 10^{-5} Torr evakuierbaren Kammer untergebracht. SK_1 und SK_2 sind schwarze Körper, die als Kegel mit 9° Öffnungswinkel⁴ ausgebildet sind und zusammen mit der Umgebung auf der Temperatur T_1 mit Hilfe eines elektronischen Regelsystems gehalten werden. T_1 ist im Experiment $(30,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$. Die Konstanz der Temperatur für die schwarzen Körper gewährleistet damit äußerst stabile Infrarotquellen für spektroskopische Untersuchungen.

Der Probenhalter ist ein Kühlfinger, der in gutem thermischen Kontakt mit der Kühlflüssigkeit eines Kryostaten steht. Da-

durch ist es möglich Temperaturen nahe des flüssigen He (5°K) zu erreichen. Zwischentemperaturen sind mit Hilfe einer weiteren elektronischen Regelung bis 400°K einstellbar.

Der Einfluß des Umlenkspiegels und der Chopperflügel wird am einfachsten experimentell dadurch getestet, daß ein Spiegel in den Probenhalter eingebaut wird. Da bei hohem Reflexionsvermögen $R(\lambda)$ die Emissivität $E(\lambda) = 0$ wird, darf am Ausgang der Kammer kein Signal erscheinen. Ein Anteil von 0,1 Prozent von $S_0(\lambda)$ kann als vernachlässigbar gelten.

Die aus der Kammer der Abb. 2 austretenden Differenzsignale werden auf den Eintrittsspalt eines Monochromators (3/4 m Spex-1700-IT) abgebildet, der mit verschiedenen Gittern ausgerüstet werden kann; die Monochromasie wird durch entsprechende Kantenfilter durch Ausblenden der höheren Gitterordnungen erreicht. Als Detektor der nach Wellenlängen zerlegten Strahlung wird entweder eine Golay-Zelle (Unicam) oder ein auf 4°K gekühlter Cu-dotierter Ge-Photowiderstand (Mullard) benutzt.

In der Abb. 2 sind noch Einzelheiten des elektronischen Empfangssystems enthalten, das geeignet ist, die oben besprochene Normierung der Emissivitätsspektren automatisch vorzunehmen: Das Signal $S_0(\lambda)$ (Gl. (11)) wird in einem ersten Lauf mit Hilfe eines Spannungs-Frequenz-Wandlers auf Tonband gespeichert. In einem erneuten synchronen Lauf von Monochromator und Steuersignal vom Tonbandgerät wird die Normierung im regelbaren Vorverstärker durchgeführt. Der schwarze Körper, der zu dem Signal $S_0(\lambda)$ führt, ist hierbei durch die Probe

ersetzt worden. Das korrigierte Emissivitätsspektrum kann damit direkt auf einen X-Y-Schreiber ausgeschrieben werden. Einzelheiten über dieses Regelsystem sind bei M. Kautzsch⁵ ausführlich beschrieben worden. In einer späteren Ausbaustufe ist eine computer-gerechte digitale Datenerfassungsanlage mit Vorteil verwendet worden, um exakte Absorptionskoeffizienten nach Gl. (6) zu berechnen⁶.

2. Erweiterung der Emissivitätsspektroskopie

Bisher wurde die Betonung bei der Spektroskopie mit der Emissivitätsmethode auf kleine Absorptionskoeffizienten gelegt. In dem Grenzfall großer Absorptionskonstanten $ad \gg 1$ erweist sich die Methode jedoch als ebenso nützlich. Nach Gl. (3) geht dann das Signal $S(\lambda)$ mit $T(\lambda) = 0$ über in

$$E(\lambda) = 1 - R(\lambda) \quad (12)$$

Damit können mit schwarzen Körpern als Referenzlampen auch sehr empfindlich Reflexionsvermögen von Proben gemessen werden. Wechseln transparente und stark absorbierende Wellenlängenbereiche ab, dann kann durch eine einfache Modifikation einer Emissivitätsanordnung auch dann noch das Reflexionsvermögen einer Probe bestimmt werden: Die Modifikation besteht darin, daß hinter der Probe ein schwarzer Körper auf die gleiche Temperatur wie die der Probe gebracht wird. Abb. 3 gibt diese geänderten Verhältnisse wieder. Am Ausgang der Kammer erscheint nun ein Signal:

$$S(\lambda) = (1 - R) \{ W(\lambda, T_1) - W(\lambda, T_2) \} \quad (13)$$

welches ähnlich wie bei der Messung von $E(\lambda)$ normiert wird.

Mit Hilfe der Gleichungen (5) und (6) ist damit eine vollständige Bestimmung der optischen Konstanten k und n möglich. Ein einfaches Iterationsverfahren liefert diese Werte. Ein Beispiel für diese Methode ist im Abschnitt III angegeben.

Ein systematischer Überblick ist noch einmal in der Abb. 4 gezeigt. Stellt man alle möglichen Kombinationen der Temperaturen T_1 und T_2 für die schwarzen Körper SK_1 und SK_2 sowie der Probe ein, dann erhält man alle drei beobachtbaren Größen der Gl. (3). Die Bedingungen für die Messung von T , R und E sind in der Tabelle der Abb. 4 wiedergegeben.

3. Anwendungsbereich

Die Vorteile der Emissivitätsspektroskopie bestehen in ihrer Vielfältigkeit und Genauigkeit, da als Infrarotquellen temperaturstabilisierte schwarze Körper verwendet werden. Allerdings ist der Wellenlängenbereich für diese Methode beschränkt, da Strahler bei relativ tiefen Temperaturen verwendet werden. Häufig wird die Probertemperatur kleiner als die der Umgebung sein, so daß der dominierende Anteil in Gl. (10) durch die schwarzen Körper bestimmt wird, die nahe Zimmertemperatur gehalten werden. Diese erreichen nach dem Planck'schen Strahlungsgesetz ihr Maximum bei einer Wellenlänge von etwa $10\ \mu$. Zu kürzeren Wellenlängen ist die noch nachweisbare Grenze bei $5\ \mu$ gegeben; zu längeren Wellenlängen ist ein Arbeiten bis $50\ \mu$ noch gut möglich. Ein weiterer Vorteil der Emissivitätsmethode ge-

genüber Transmissionsmessungen besteht in ihrer Direktheit, da die zu messenden Signale proportional zur vorliegenden Absorption sind; Transmissionsmessungen hingegen sind für kleine Absorptionskoeffizienten unempfindlich, da hier die Differenz zweier großer Beiträge gemessen werden muß.

III. Beispiele

In diesem Abschnitt sollen kurz zwei Beispiele für die Wirkungsweise der analytischen Infrarot-Untersuchungsmethode angegeben werden. Das erste behandelt GaP, für das ein Test der kombinierten Emissivitäts- und Reflexionsmessung demonstriert wird. Im zweiten Beispiel wird die Emissivität der lokalen Schwingung des Kohlenstoffs in einkristallinem Silizium zur Bestimmung dieser Verunreinigung benutzt.

1. Das optische Verhalten von GaP

Dieser III-V-Verbindungshalbleiter, der erst neuerdings in großen Einkristallen verfügbar ist, weist im Wellenlängenbereich von 10 bis 20 μ starke Multiphononenabsorption auf, die von Bereichen hoher Transparenz abgelöst wird⁷. Das im vorausgegangenen Abschnitt vorgestellte Verfahren zur Bestimmung der Konstanten n und k eignet sich daher besonders, um die Genauigkeit des Meßverfahrens zu demonstrieren. Die Abb. 5 zeigt sowohl das Emissionsvermögen, als auch das Reflexionsvermögen eines reinen GaP-Kristalls⁺, der auf 77°K gekühlt wurde. Das Verhalten der Wellenlängenabhängigen Absorption wird durch die Emissivität gegeben. Da hier eine "optisch dünne" Probe vorliegt, müssen

⁺Den Kristall stellte uns Dr. H. Verleur, Bell Telephone Laboratories, Reading, USA freundlicherweise zur Verfügung.

Mehrfachreflexionen, die in Gl. (5) enthalten sind, berücksichtigt werden. Daher wird die Höhe des Reflexionsvermögens durch die Absorptionsprozesse bestimmt. Die Grenzen des Reflexionsvermögens sind durch die Bedingungen $\alpha d \approx 0$ und $\alpha d \gg 1$ aus Gl. (5) abzulesen. Im ersten Fall ist

$$R = \frac{2r^2}{1 + r^2} \quad (14)$$

(kleine Absorption)

Im zweiten Fall erhalten wir:

$$R = r^2 = 1 - \frac{4n}{(n + 1)^2 + k^2} \quad (15)$$

Dieser Ausdruck reduziert sich bei $k \ll n$ zu $R = (n - 1)^2 / (n + 1)^2$, was im Wellenlängenbereich außerhalb der Reststrahlenbande immer zutreffend ist. Die Emissivität E in Abb. 5 erreicht bei 13μ nahezu den Wert $E = 1 - R$, der für große αd ohne Dispersion maximal möglich ist.

In der Abb. 6 sind die Meßergebnisse der Abb. 5 von E und R dazu benutzt worden, um nach Gl. (5) und (6) den wellenlängenabhängigen Brechungsindex n und den Extinktionskoeffizienten k zu berechnen. Hierbei ist k im logarithmischen Maßstab aufgetragen und n im linearen stark vergrößerten Maßstab im Bereich von 10 bis 20μ . Die Kreise stellen nur einige der berechneten Werte dar, um die experimentelle Streuung von n nach diesem Verfahren zu demonstrieren. Die ausgezogene Kurve ist die beste Anpassung an diese Werte. Man sieht, daß der Brechungsindex im gezeigten Wellenlängenintervall nur leicht abnimmt. Diese Abnahme mit zunehmender Wellenlänge ist durch die Reststrahlenbande bei $27,307$ bedingt.

2. Kohlenstoffgehalt in Si

Kohlenstoff gehört zu einer der häufigsten Verunreinigungen in einkristallinem Silizium. Relativ reine Kristalle, die mit dem Zonenschmelzverfahren oder der Szochralski-Technik gezogen werden, enthalten substitutionellen Kohlenstoff in beträchtlichen Konzentrationen⁸⁻¹¹. Es ist daher von besonderem Interesse, eine zerstörungsfreie Methode anzuwenden, die eine hohe Nachweisempfindlichkeit der eingebauten Störatome besitzt. In der hier vorliegenden Emissivitätsuntersuchung wird die bekannte lokale Schwingung des Kohlenstoffs¹² bei $16\ \mu$ verwendet, um eine Eichkurve für dessen Gehalt in Si zu gewinnen.

Für die Analyse standen verschiedene Proben zur Verfügung⁺, deren Kohlenstoffgehalt mit massenspektroskopischen Methoden und Radio-tracer¹³ Untersuchungen möglichst genau bestimmt wurde. Die Infrarotmessungen sind durch starke Multiphononenabsorptionen¹⁴ im Bereich der lokalen Schwingung bei $16\ \mu$ erschwert. Um den Einfluß der Phononenabsorption herabzusetzen und die thermische Verbreiterung der $16\ \mu$ -Bande einzuschränken, empfiehlt sich eine Kühlung der Proben auf 77°K .

Zur Berechnung exakter Absorptionskoeffizienten werden die Emissivitätsdaten digital erfaßt; die lediglich durch Phononen verursachte Absorption wird mit Hilfe eines Computerprogramms allen Spektren abgezogen. Der "Phononenuntergrund" ist durch die Messung einer möglichst reinen Probe ($< 10^{16}\ \text{cm}^{-3}\text{C}$) fest-

⁺Die Proben stellte dankenswerterweise T. Tucker von Dow Corning, Hemlock, USA, zur Verfügung

gelegt worden.

Die Abb. 7 zeigt das Ergebnis dieser Differenzspektren für den Absorptionskoeffizienten $\Delta\alpha$ von sechs verschieden stark dotierten Proben. Die bei 73,8 meV zusätzlich sichtbare Bande wird durch die lokalisierte Schwingung von C^{13} verursacht¹².

In der Abb. 8 sind die $\Delta\alpha$ -Werte in Abhängigkeit des vorgegebenen Kohlenstoffgehalts aufgetragen. Die mit der Emissivitätsmethode gefundenen Absorptionsdaten liefern einen linearen Zusammenhang für Konzentrationen, die kleiner sind als 10^{18} cm^{-3} . Bemerkenswert ist, daß die Probe 6, deren C-Gehalt mit $1,5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ angegeben wird, nicht mehr auf der Geraden der Abb. 8 liegt. Diese Probe zeigt auch als besonderes Merkmal einen wellenlängenunabhängigen Absorptionsuntergrund ($\alpha \approx 2 \text{ cm}^{-2}$), der deutlich größer ist als bei anderen Proben. (In Abb. 7 ist dieser Untergrund eliminiert worden.) Möglicherweise deutet sich hierin eine Streuung an C-Einschlüssen an, die aufgrund der beschränkten Löslichkeit in Si gebildet werden können. Die untere Nachweisgrenze ist mit dieser Methode bei $3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ erreicht.

Frühere Arbeiten^{8,11}, die über chemische Untersuchungsmethoden berichten, haben wesentlich höhere C-Konzentrationen ergeben, die bei allen Einkristallen mindestens 10^{18} cm^{-3} betragen sollte. Diese hohen Werte konnten mit den Infrarotmessungen nicht bestätigt werden. Da Kohlenstoff bevorzugt auf Gitterplätzen eingebaut wird¹⁵, sofern die Löslichkeitsgrenze nicht überschritten wird, ist anzunehmen, daß alle C-Atome zur lokalisierten Schwingung beitragen und die hier berichteten Werte zuverlässig sind.

IV. Emissivität von Selen

Die trigonale Modifikation des Elementhalbleiters Selen besitzt wegen seiner Kettenstruktur eine starke Anisotropie. Diese Eigenschaft hat in jüngster Zeit eine Vielzahl neuer Untersuchungen hervorgebracht. Sie betreffen die Phononenstruktur^{16,17}, die elektronischen Eigenschaften^{18,19,20} und die Bandstruktur^{21,22,23} dieses Halbleiters. Die Messungen von Geick¹⁶ und Lucovsky¹⁷ geben Aufklärung über die fundamentalen Gitterschwingungen. Jedoch ist die elektronische Bandstruktur noch nicht gänzlich aufgeklärt. Neuere Berechnungen^{24,25} zeigen, daß Se relativ flache Bänder besitzt und ein Halbleiter mit einer indirekten Bandlücke sein sollte. Es liegt nahe, Infrarotmessungen mit der oben vorgestellten Emissivitätsmethode durchzuführen, um zusätzliche Informationen neben den bisher vorliegenden zu erhalten.

1. Präparation der Se-Einkristalle

Die Se-Einkristalle, die zu den Emissivitätsmessungen verwendet wurden, sind aus der Dampfphase gezogen worden: Se-Dampf wird an der kühlen Wand eines abgeschlossenen Rohres zur Sublimation gebracht. Dabei wachsen Nadeln, die in einigen Fällen bis zu 15 mm Länge, 2,5 mm Breite und eine Dicke von nahezu 1 mm erreichen[†]. Die flüssige Se-Schmelze ist mit TlCl

[†]Die hier verwendeten Kristalle sind von Dr. E. Schönherr gezogen worden. Für einen Kristall, dessen Spektrum in Abb.11 gezeigt wird, möchte ich mich bei Dr. G. Weiser vom Physikalischen Institut der Universität Marburg bedanken.

dotiert worden, um die Viskosität und die Bildung von Se_8 -Ring²⁶ herabzusetzen. Optisch reine und planparallele Oberflächen werden durch sorgfältige mechanische Behandlung erreicht. Mögliche Verunreinigungen werden mit einer verdünnten CrO_3 -Lösung abgeätzt. Die so hergestellten Se-Kristalle wurden zu Emissivitätsuntersuchungen verspannungsfrei in einen Probenhalter eingeklemmt. Die Temperatur konnte bei diesen Experimenten zwischen 50°C und 200°C stabilisiert werden. Diese relativ hohen Temperaturen sind aus Intensitätsgründen unumgänglich, da der Eintrittsspalt des Monochromators auf die nutzbare Fläche des emittierenden Kristalls ($\sim 1 \text{ mm}$) angepaßt werden muß. Um die Polarisationsabhängigkeit der Emissivität in bezug auf die C-Achse des Kristalls zu untersuchen, ist ein Polarisator unmittelbar vor dem Eintrittsspalt des Monochromators aufgestellt worden.

2. Ergebnisse

Die Abb. 9 zeigt ein typisches Emissivitätsspektrum mit den Polarisationsrichtungen senkrecht (durchgezogene Kurve) und parallel (unterbrochen gezeichnete Kurve) zur C-Achse des Kristalls bei einer Probertemperatur von 100°C im Photonenenergiebereich zwischen 40 meV und 250 meV. Dieses Spektrum kann zunächst in drei verschiedene Gebiete eingeteilt werden:

- 1) In den Bereich, in dem Multiphononenprozesse auftreten (45 meV - 100 meV),
- 2) in den Teil des Spektrums, in dem eine stark polarisationsabhängige Bande bei 48 meV beobachtet wird und schließlich

3) in das Gebiet, in dem beide Meßkurven zusammenlaufen und offensichtlich keine scharfen Auswahlregeln vorherrschen.

In dem zulässigen Temperaturbereich (der Schmelzpunkt von Se ist bei 210°C ²⁷ erreicht) kann nur eine geringe Temperaturabhängigkeit der gemessenen Daten beobachtet werden. Während die Absorption im niederenergetischen Teil des Spektrums sich von Kristall zu Kristall praktisch nicht unterscheidet, sind die Intensitäten der zusätzlichen Linien nicht in dem Maße reproduzierbar, wie die Phononenbanden.

2.1 Multiphononenabsorption

Betrachten wir zunächst die Multiphononenabsorption (2- und 3-Phononenbereich), so ist eine gute Übereinstimmung mit den fundamentalen Phononenfrequenzen festzustellen, die von Geick ¹⁶ berichtet werden. In Abb. 10 ist dieser Bereich nochmals gezeigt. Aufgetragen ist jetzt der Absorptionskoeffizient α , der mit Gl. (6) berechnet wird. Die Brechungsindizes sind mit $n = 2,78$ und $n = 3,58$ ²⁸ angenommen worden.

An der Schulter der Bande bei 59,1 meV ist bei 61,8 meV eine schwache Linie für $E \perp C$ beobachtbar. Diese Linie kann nicht aus den bekannten Fundamentalschwingungen konstruiert werden. Bemerkenswert ist es, daß amorphes Selen bei dieser Energie eine starke Absorption zeigt ²⁸. Eine ähnliche Situation ist auch im Bereich der Drei-Phononenabsorption bei 88 meV festzustellen. Die beobachteten Linien, ihre Interpretation und die zugehörigen Auswahlregeln ²⁹ für die Zwei- und Drei-Phononenprozesse sind in der Tabelle 1 zusammengefaßt. Auf-

grund der hohen Temperatur sind diese Auswahlregeln teilweise verletzt.

2.2 Intrabandübergang

In der Tabelle 1 ist die schwache Linie bei 48 meV nicht enthalten, die die schärfste Polarisationsabhängigkeit im Spektrum zeigt. Eine Multiphononenabsorption kann ausgeschlossen werden, da zu große Abweichungen von den bekannten Phononenenergien vorlägen. Mit den Überlegungen von Zetsche^{19,30} wird angenommen, daß das Fermi-niveau von trigonalem Se, das nur p-leitend angetroffen wird, sich möglicherweise sehr nahe am Valenzband befindet. Infolge des breiten Ausläufers der Fermi-Verteilung bei höheren Temperaturen, müssen Intrabandübergänge in die Betrachtung mit eingeschlossen werden. Diese Annahme wird durch verbesserte Berechnungen der Bandstruktur gestützt²⁵, die zeigen, daß Se ein indirekter Halbleiter ist, dessen Valenzbandmaximum am Punkt H am Rande der Brillouin-Zone anzutreffen ist. Das Valenzband ist dort aufgespalten in drei Bänder H_5 , H_4 und H_6 mit erlaubten Übergängen $H_6 \rightarrow H_5$ für $E \perp C$. Die energetische Aufspaltung wird mit 50 meV²⁵ vorausgesagt. Die beobachtete Bande bei 48,4 meV erfüllt sowohl diese Voraussage, als auch die richtige Auswahlregel für diesen $H_6 \rightarrow H_5$ Übergang.

2.3 Elektronische Übergänge

Wir wollen uns nun der Serie von Linien im Bereich zwischen 100 und 250 meV der Abb. 9 zuwenden. Die Abb. 11 enthält diesen Spektralbereich im vergrößerten Maßstab für zwei Proben S_1 und S_2 . Bisherige Veröffentlichungen^{28,31} lassen in diesem Bereich keinerlei Struktur erkennen. Da die Polarisationsabhängigkeit nur schwach ausgeprägt ist (vergleiche Abb. 9), wird nur das Spektrum für $E||C$ ausgewählt. Eine vollständige Beschreibung dieser Linien ist aus den bisher vorliegenden Informationen nicht möglich. Jedoch gibt die erwähnte Abhängigkeit dieser Linien von verschiedenen Kristallen Hinweise auf eingebaute Störstellen, bzw. Fehlstellen, die als elektronisch aktive Zentren wirken. Die Energien der beobachteten Linien sind in der Tabelle 2 aufgeführt. Eine mögliche Interpretation besteht darin, elektronische Übergänge von den Valenzbändern in lokalisierte Fehlstellen anzunehmen. Die hier vorgeschlagene Erklärung erfordert allerdings eine Aufspaltung von 53 meV für die Bänder H_5 und H_6 und ist damit etwas größer, als der direkt beobachtete Übergang mit 48 meV. Das Valenzband H_4 soll 12 meV vom untersten Band H_6 entfernt sein, in guter Übereinstimmung mit den Bandberechnungen²⁵. In der Tabelle 2 ist diese Interpretation mit den berechneten Werten angegeben. Ein vereinfachtes Schema dieser Übergänge ist in der Abb. 12 gezeigt.

V. Tiefe Störstellen in GaAs

Die im vorangegangenen Abschnitt vorgestellten Messungen an Selen geben bereits erste Hinweise auf tiefe Störstellen in diesem Elementhalbleiter. Das Problem der tiefen Zentren in Ge^{32,33}, Si^{34,35,36} und neuerdings der III-V-Verbindungshalbleiter^{37,38} ist Gegenstand zahlreicher Untersuchungen geworden. Wichtig in diesem Zusammenhang sind Fragen der Phononenkopplung mit zunehmender Ionisierungsenergie³⁹, die Existenz gebundener Exzitonen⁴⁰, die Lebensdauer und der Rekombinationsmechanismus von Ladungsträgern bei eingebauten tiefen Zentren⁴¹ und schließlich der funktionale Zusammenhang der Infrarotabsorption in Abhängigkeit der Photonenenergie^{33,34,42}.

Die vorliegende Untersuchung behandelt tiefe Akzeptorzustände, die von den Metallen Cu, Ag und Au in GaAs gebildet werden. Mn-dotiertes GaAs³⁷ ist in die Betrachtung mit aufgenommen worden. Nach einer kurzen Beschreibung der Probenherstellung werden zunächst einige Photolumineszenzergebnisse besprochen und diese dann mit den Infrarotmessungen verglichen.

1. Präparation der GaAs Proben

Ausgangsmaterial für alle anschließend vorgenommenen Diffusionen ist n-leitendes GaAs⁺, das bei Raumtemperatur eine Ladungsträgerkonzentration $n = 1,5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ mit einer Elektronenbeweglichkeit $\mu_e = 5000 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vsec}}$ besitzt. Auf die

⁺Wacker-Chemitronic GmbH, Burghausen

geätzten GaAs-Scheiben mit etwa 10 mm Durchmesser und einer durchschnittlichen Dicke von 1 mm werden im Hochvakuum ($5 \cdot 10^{-6}$ Torr) die Metalle Mn, Cu, Ag und Au aufgedampft und anschließend in einer "Suprasil"-Kapsel (synthetisches Quarz) mit möglichst kleinem Volumen unter Vakuum eingeschmolzen. Die Diffusion erfolgt im Temperaturbereich zwischen 750°C und 1100°C für mehrere Stunden, während Mn⁴³ und Cu⁴⁴ hohe Diffusionskoeffizienten besitzt, die kurze Diffusionszeiten zulassen (1 - 2 Stunden), ist die Diffusionsgeschwindigkeit für Ag^{45,46} und Au⁴⁷ kleiner. Für die Diffusion der Edelmetalle werden bei 1000°C Diffusionszeiten von mindestens drei Stunden benötigt, um diese für Infrarotmessungen verwenden zu können. Mögliche Verunreinigungen der Probenoberflächen, die während des Diffusionsprozesses gebildet werden⁴⁸, sind durch mechanische und chemische Politur abgetragen worden. Alle so hergestellten Kristalle sind p-leitend. Die Ladungsträgerkonzentration der durch Diffusion erzeugten Akzeptoren erfolgt durch Anpassung von Hall-Effekt-Messungen⁴⁹ an die Gleichung

$$p = \frac{N_A}{1 + pgN_V^{-1} \exp(E_1/kT)} - N_D \quad (16)$$

Hierbei bedeuten $p = N_A - N_D$ die Anzahl der freien Löcher, N_A und N_D die Gesamtzahl der Akzeptoren und Donatoren; g ist der Spin-Entartungsfaktor und N_V die Zustandsdichte des Valenzbandes. Die Konzentration $N_A - N_D$ der Zentren, die nicht kompensiert sind, erfolgt nach dieser Gleichung durch Extrapolation zu hohen Temperaturen⁵¹.

2. Photolumineszenzmessungen an Ag- und Au-dotierten GaAs

Tiefe Akzeptorniveaus werden durch Mn und Cu in GaAs gebildet, deren Ionisierungsenergien 112 meV⁵² bzw. 155 meV⁵³ beträgt. Aus früheren Untersuchungen^{43,53,54} ist bekannt, daß bei intrinsischer Diffusion diese Metalle bevorzugt auf Ga-Plätzen in das Wirtsgitter eingebaut werden und einfach geladene Akzeptorzustände bilden. Die Edelmetalle Ag und Au führen zu noch tieferen Niveaus und lassen einen systematischen Gang in bezug auf Phononenkopplung und optische Wirkungsquerschnitte erkennen.

2.1 Leitungsband-Akzeptor-Rekombination in GaAs : Ag

Für Lumineszenzuntersuchungen^{55,56} werden die Proben direkt in flüssiges Helium oder flüssigen Wasserstoff eingetaucht. Ein He-Ne-Laser dient zur Photoanregung. Das Nachweissystem für die Emission besteht aus einem 3/4 m-Spex-III-Monochromator und einem gekühltem Photomultiplier mit Si-Kathode. Alle hier wiedergegebenen Spektren sind auf konstante Empfindlichkeit des Photomultipliers korrigiert worden.

Die Abb. 13 zeigt eine typische durch Ag verursachte Lumineszenzbande zwischen 9400 Å und 10 700 Å. Da alle nach der oben angegebenen Technik präparierten Proben ähnliche Emissionsbanden aufweisen, ist hieraus zu schließen, daß diese Emission wirklich durch tiefe Ag-Akzeptoren verursacht wird. Die große Breite der Lumineszenzbande deutet auf eine starke Phononenkopplung. Jedoch stimmt der Energieabstand zwi-

schen dem Maximum der Emission bei 1,271 eV und der ersten Schulter bei 1,245 eV nicht mit der bekannten Energie der longitudinal-optischen (LO) Phononen⁵⁷ überein, der bei vielen Emissionen nahe der Bandkante gefunden wird^{52,53}. Eine genauere Betrachtung der hochenergetischen Seite der Bande deutet auf eine leichte Änderung in der Steigung hin, die zu folgenden Überlegungen Anlaß gibt: Die Nullphononenlinie liegt bei 1,282 eV; sie ist durch E_1 in der Abb. 13 angedeutet. Die breite Bande des Maximums ist durch starke Ankopplung transversal-akustischer (TA) Phononen verursacht, die eine Energie von 11 meV haben⁺. Die zusätzlichen relativen Maxima bei 1,246 eV und 1,209 eV sind mit Hilfe dieser Annahme durch die Emission von einem LO- bzw. zwei LO-Phononen verursacht; sie haben damit auch den erwarteten Energieabstand von 36 meV bzw 73 meV von der Ionisierungsenergie E_1 .

Nimmt man eine Energie von 1,520 eV für die GaAs-Bandlücke bei 4°K an⁶⁰, dann ergibt sich hieraus das Niveau des Ag-Akzeptors zu 238 meV über dem Valenzband. Dieses Ergebnis ist auch in guter Übereinstimmung mit Hall-Effekt-Daten⁴⁹, die eine Aktivierungsenergie von 235 meV ergeben. Frühere Veröffentlichungen⁶¹ berichten von einem nahezu um die Hälfte kleineren Wert.

⁺Dieser Wert ist größer als der Wert, der sich aus Neutronenstreuexperimenten⁵⁸ ergibt, wird jedoch häufig in optischen Untersuchungen^{37,59} gefunden.

2.2 Phononengekoppelte Emission

Die Phononengekoppelte Emission kann mit Hilfe einer Poisson-Verteilung für die Wahrscheinlichkeit $W(n)$ der Multiphononenprozesse beschrieben werden. Nach Hopfield⁶² ist die Wahrscheinlichkeit für eine Emission mit Kopplung an n Phononen gegeben durch:

$$W(n) \sim \frac{\bar{N}^n}{n!} \quad (17)$$

wobei $\bar{N}$ der mittlere Phononen-Ankopplungs-Parameter für n -fache Emissionsprozesse ist. Mit $\bar{N}_{TA} = 0,95$ für die akustischen Phononen und $\bar{N}_{LO} = 0,70$ für die LO-Phononen ist eine befriedigende Anpassung der gemessenen Linienform zu erreichen. Die Auswertung der Kurve bei Berücksichtigung der gekoppelten Phononenemission ist ähnlich der von Brice⁵⁹ angegebenen.

Die Nullphononenlinie wird mit einer Lorentz-Form angenommen, die eine Halbwertsbreite von 7 meV besitzt. Dieser Wert ist so gewählt, daß die hochenergetische Seite des Spektrums möglichst gut angepaßt wird. Alle TA und LO-Phononenrepliken werden mit der gleichen Linienform angenommen. Die Intensitäten der einzelnen Beiträge werden addiert, indem die Überlappung benachbarter Linien auf Grund der endlichen Halbwertsbreite berücksichtigt wird. Die gesamte theoretische Linienform $I(E)$ ist dann gegeben durch:

$$I(E) = \sum_{n_1, n_2} \frac{\bar{N}_{TA}^{n_1}}{n_1!} \cdot \frac{\bar{N}_{LO}^{n_2}}{n_2!} \cdot \frac{1}{1 + b^2 (E - n_1 E_{TA} - n_2 E_{LO})^2} \quad (18)$$

Hierin bedeutet b die Linienbreite und

$$E_{n_1 + n_2} = n_1 E_{TA} + n_2 E_{LO} \quad (19)$$

die Energie der Multiphononen-Emission. In der Tabelle 3 sind die experimentellen und berechneten Werte zusammengestellt.

2.3 Photolumineszenzmessung an p-leitendem GaAs : Au

Au-dotierte GaAs-Proben zeigen in vieler Hinsicht ähnliche Eigenschaften, wie die Ag-Proben. Zunächst soll über die breite Bande bei 1,1 eV berichtet werden, die ebenso wie beim Ag auf die Emission durch Elektron-Loch-Rekombination an einem tiefen Akzeptor hindeutet. Hall-Effekt-Messungen⁴⁹ an den untersuchten p-leitenden Proben ergeben eine Akzeptor-Aktivierungsenergie von 400 meV und widerspricht dem früher gefundenen Wert von 90 meV⁶¹. Die Abb. 14 zeigt das Ergebnis einer Lumineszenzmessung im Photonenenergiebereich von 1,04 bis 1,15 eV. Die Messungen sind allerdings in diesem Bereich durch die stark abfallende Empfindlichkeit des Multipliers mit S1-Charakteristik erschwert. Die Korrektur auf konstante Empfindlichkeit wird zu Photonenenergien, die kleiner als 1,06 eV sind, so ungenau, daß nur der Bereich von 1,06 bis 1,15 eV als gesichert gelten kann. Die Verwendung von PbS-Detektoren ist wegen der geringen Emissionsintensität ohne Erfolg geblieben.

Die ausgefüllten Kreise der Abb. 14 sind die auf konstante Empfindlichkeit korrigierten Meßpunkte. Die eingezeichnete unterbrochene Kurve ist eine Anpassung nach Gl. 17. Diese Anpassung gelingt, wenn die Ionisierungsenergie bei 1,116 eV angenommen wird mit einer Nullphononenlinie, deren Halbwerts-

breite hier 15 meV beträgt. Der tiefe Au-Akzeptor liegt hiermit 396 meV über dem Valenzband. Als Kopplungsparameter für die TA- und LO-Phononen ergibt die Anpassung $\bar{N}_{TA} = 1,6 \pm 0,2$ und $\bar{N}_{LO} = 1,5 \pm 0,2$.

2.4 Zusätzliche Emissionslinien von Ag- und Au-dotierten GaAs

Sowohl Ag- als auch Au-dotiertes GaAs zeigt neben den oben beschriebenen stark phononengekoppelten Lumineszenzbanden zusätzliche Struktur, die in Abb. 15 und Abb. 16 gezeigt wird. Die Intensität der Linien bei 1,442 eV (Ag) und 1,467 eV (Au) sind von der Herstellungsweise der dotierten Kristalle abhängig. Eine längere Diffusionszeit von GaAs : Ag führt zu einer Intensitätszunahme der Emission bei 1,442 eV, wie für zwei Beispiele angegeben ist (Abb. 15). Bei Au-dotierten GaAs führt eine längere Diffusionszeit zu einer Verschiebung der 1,467 eV-Bande, die darauf schließen läßt, daß zwei benachbarte Emissionslinien unterschiedlicher Intensität verschieden stark auftreten. Eine Korrelation und eindeutige Zuordnung durch Infrarotuntersuchungen und ebenso Hall-Effekt-Messungen ist bisher nicht gelungen. Die wichtigsten Eigenschaften dieser Emissionen und deren mögliche Interpretation sind im folgenden kurz zusammengefaßt:

1. Phononenkopplung: Als Kopplungsparameter für die LO-Phononen ergibt sich bei GaAs : Ag: $\bar{N}_{LO} = 0,08$ und bei GaAs : Au : $\bar{N}_{LO} = 0,06$. Diese Werte sind in guter Übereinstimmung mit LO-Emissionen an flachen Akzeptorzuständen³⁹ wie sie Cd- oder Zn-dotiertes GaAs zeigt.

2. Linienbreite: Die asymmetrische Form der Linien, deren niederenergetische Flanken deutlich steiler sind, als die höherenergetischen, ließe die Annahme einer Band-Akzeptor-Rekombination zu ^{56,63}. Jedoch sind die hier vorliegenden Linien deutlich breiter (um einen Faktor 2 bei Ag und einen Faktor 5 bei Au), als die nach der Theorie von Eagles ^{63,64} geforderten Linienbreiten. Interessant ist allerdings, daß die Breite der Rekombination den Werten entspricht, die zur Anpassung der Nullphononenlinien der tiefen Akzeptorzustände erforderlich ist. Potentialschwankungen, die durch tiefe Zentren verursacht werden ⁶⁵, können diese Linienbreite beeinflussen.

3. Komplexbildung: Die Abhängigkeit der Banden von der Diffusionszeit kann auf eine Bildung von Komplexen hinweisen, die mit Ag oder Au-Atomen zusammenhängen. Jedoch widerspricht die Erfahrung an anderen komplexen Zentren ^{66,67} dieser Beobachtung, deren Linien stets breiter sind, als die zugehörigen Akzeptorübergänge.

4. Ausheizung der Zentren: Bei einer Ag-diffundierten Probe wurde festgestellt, daß beide Lumineszenzbanden verschwinden, wenn diese unter extrinsischen Bedingungen bei 450°C für längere Zeit (12 Stunden) getempert wird ⁵³. Daraus ist zu schließen, daß beide Zustände, die bei 1,442 eV und bei 1,284 eV Emissionen zeigen, miteinander verknüpft sind.

Möglicherweise liegt auch ein Donatorzustand des Ag bzw. Au vor. Hall-Effekt-Messungen und deren Anpassung nach Gl. (14) zeigen jedoch, daß die Zahl der Donatoren N_A durch die Diffusion nicht wesentlich erhöht wird. Gegenüber $1,5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$

Ladungsträgern ist ein Anwachsen auf $5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ typisch, während die Akzeptorzustände $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ erreichen.

Die Abb. 15 b und 16 a zeigen noch schmale Emissionslinien bei 1,4783 eV für GaAs : Ag und 1,4434 eV für GaAs : Au. Diese Linien können in allen untersuchten Proben nachgewiesen werden, jedoch auch hier mit unterschiedlicher Intensität. Die geringe Halbwertsbreite von 0,5 meV legt eine Deutung als gebundene Exzitonen an die neutralen Akzeptoren Ag und Au nahe, ähnlich wie es bei GaAs : Cu^{68,69} der Fall ist. Die Bindungsenergie dieser Exzitonen entspricht den Berechnungen Hopfields⁴⁰, wonach diese etwa ein Fünftel der Bindungsenergie des neutralen Akzeptors beträgt.

2.5 Phononenkopplung an tiefe Zentren

Der Vergleich der Photolumineszenzspektren von Mn-⁵², Cu-⁵³, Ag und Au zeigt deutlich, daß mit zunehmender Tiefe des Akzeptors die Emissionsbanden breiter werden und einen verstärkt vibronischen Charakter annehmen. Die vergleichsweise flachen Akzeptorniveaus wie Cd oder Zn³⁹ zeigen eine sehr schwache Phononenwechselwirkung; allen Spektren gemeinsam ist jedoch der energetische Abstand der LO-Phononensatelliten von 36,5 meV aus dem Zentrum der Brillouin-Zone. Bei den tiefen Zentren läßt sich die LO-Phononenemission mit einer Poisson-Verteilung^{62,70} erklären, wie oben bei den tiefen Zentren Ag und Au gezeigt wurde. Die scheinbare Verbreiterung der Nullphononenlinie, die sich bei Mn andeutet⁵² und im Extremfall bei einem Komplex-Zentrum wie GaAs : Zn⁶⁶ zu einer vollkommen

breiten und strukturlosen Bande führt, verstärkt sich zunehmend bei Cu⁵³ dadurch, daß die Nullphononenlinie deutlich asymmetrisch wird. Dieses Verhalten ist einer verstärkten Ankopplung der TA-Phononen zuzuschreiben. Bei GaAs : Ag und GaAs : Au übersteigen die TA-Satelliten sogar die Nullphononenlinie. Dieser Anstieg der Kopplung ist verknüpft mit der zunehmenden Ausdehnung im k-Raum der räumlich immer stärker lokalisierten Zentren und der mit k ansteigenden Zustandsdichte der TA-Phononen.

Die durchschnittliche Anzahl $\bar{N}_{LO}$ der emittierten Phononen ist nach Hopfield⁶² gegeben durch:

$$\bar{N}_{LO} = \frac{e^2}{a} \frac{1}{E_{LO}} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \left(\frac{1}{\epsilon} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \quad (20)$$

Hierbei bedeutet a der Bahnradius des gebundenen Lochs am Akzeptor und E_{LO} die Energie des optischen Phonons. ϵ und ϵ_0 sind die Dielektrizitätskonstanten in der Grenze für hohe, bzw. tiefe Frequenzen. Die Betrachtung ist eigentlich nur zulässig für LO-Phononen und schließt zunächst die Mischung von TA-Wellenfunktionen an den Grundzustand aus.

Nimmt man als einfachste Näherung an, daß die Störstelle mit einem reinen Coulombpotential umgeben ist, dann kann bei vorgegebener Ionisierungsenergie der effektive Bohrradius a so angepaßt werden, daß die beobachtete Energie wiedergegeben ist:

$$E_i = \frac{e^2}{2\epsilon a} \quad (21)$$

Mit Gl. (20) findet man einen linearen Zusammenhang zwischen

Akzeptortiefe und Phononenkopplung $\bar{N}_{LO}$.

In der Abb. 17 a sind die Werte $\bar{N}_{LO}$ für die Akzeptoren Mn, Cu³⁹,⁺ Ag und Au eingetragen. Die unterbrochene Linie zeigt die aus Gl. (20) und Gl. (21) folgende lineare Beziehung. Diese relativ einfache Beschreibung stimmt erstaunlich gut mit den experimentellen Daten überein.

In Abb. 17 b ist die Kopplung der TA-Phononen an die genannten Zentren dargestellt. Eine Abschätzung von $\bar{N}_{TA}$ für Mn und Cu ist nach dem oben angegebenen Verfahren (Gl. (18)) vorgenommen worden. Bei den betrachteten tiefen Zentren im Energiebereich von 100 bis 400 meV liegt also eine nahezu lineare Kopplung der TA-Phononen mit der Ionisierungsenergie vor.

3. Infrarotabsorption

Bei der Betrachtung der Infrarotabsorption tiefer Zentren in GaAs werden zunächst charakteristische Übersichtsspektren von Mn-, Cu-, Ag- und Au-dotiertem GaAs gezeigt. Die unterschiedlichen Merkmale werden dann noch einmal besonders hervorgehoben. Obwohl Absorptionsdaten von GaAs: Mn schon früher veröffentlicht worden sind³⁷, ist dieses Zentrum in die Überlegungen mit aufgenommen worden, um einen systematischen Gang aufzuzeigen. Im zweiten Abschnitt werden die Kontinuumszustände der angeregten Ladungsträger mit theoretischen Modellvorstellungen verglichen.

⁺Spektren von Mn- und Cu-dotierten GaAs stellte W. Schairer freundlicherweise für diese Auswertung zur Verfügung

3.1 Übersichtsspektren

Die Abbildungen 18 bis 23 enthalten die Absorptionsspektren der oben genannten Metalle in GaAs. Die Zentren sind bei tiefen Temperaturen ($kT \ll E_i$) neutral, da die negativen Ladungen der Akzeptoren durch gebundene Defektelektronen (Löcher) kompensiert werden. Das Fermi-niveau liegt also zwischen dem Valenzband und den Zuständen der Akzeptoren in der Bandlücke. Beobachtet wird die Anregung des am Akzeptor gebundenen Lochs in angeregte Niveaus, bzw. die Anregung in das Valenzband. Die Emissivitätsmessungen sind zum Teil durch Transmissionsmessungen ergänzt worden, um einen möglichst vollständigen Verlauf auch zu größeren Photonenenergien sichtbar zu machen.

Allen Spektren ist eine breit auslaufende Kontinuumsabsorption gemeinsam. Ihr Einsatz beginnt etwa bei der Ionisierungsenergie des vorliegenden Zentrums und hat das Maximum bei etwa der doppelten Ionisierungsenergie.

Während man bei den Photolumineszenzuntersuchungen die Rekombination eines Elektrons aus dem Leitungsband bei $k = 0$ mit dem gebundenen Loch des neutralen Akzeptors beobachtet, werden die gebundenen Löcher bei Infrarotmessungen durch Photonenenergien $\hbar\omega = E_i$ vom $1s$ -Zustand in das Valenzband bei $k = 0$ angeregt. Die Energien, die aus beiden Experimenten erhalten werden, ergeben somit zusammengenommen jeweils den Bandabstand von 1,520 eV bei 5°K^{60} .

a) GaAs : Mn

Die Abb. 18 zeigt das Absorptionsspektrum von Mn-dotiertem GaAs im gesamten zugänglichen Energiebereich; Abb. 19 enthält im Ausschnitt den Bereich, indem der Einsatz der Kontinuumsabsorption erfolgt. Die hier gezeigten Messungen sind an einer Probe mit einer Überschußkonzentration an Akzeptoren von $p = 8,6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ vorgenommen worden. Die scharfen Linien, die mit G, D und C bezeichnet sind, stellen Übergänge des gebundenen Lochs in angeregte p-Zustände dar^{37,71}:

$$G : 1s \longrightarrow 2p^1 \quad (101,1 \text{ meV})$$

$$D : 1s \longrightarrow 2p^2 \quad (104,9 \text{ meV})$$

$$C : 1s \longrightarrow 2p^3 \quad (106,8 \text{ meV})$$

Der 1s-Zustand ist mit E_1 in der Abb. 19 gekennzeichnet.

Die mit D + LO bezeichnete Energie ist eine Phononenreplik der Linie D, die durch Emission eines LO-Phonons verursacht wird. Ferner ist die Kopplung mit TA-Phononen (a und a') zu erkennen, die auch hier, ähnlich wie bei den Lumineszenzmessungen, eine Energie von 11 meV haben.

Der Kopplungsparameter der LO-Phononen, der aus den Linien D und D + LO bestimmt wird, ergibt $\bar{N}_{LO} = 0,25 \pm 0,1$ und ist hiermit kleiner, als der Wert von 0,43, den Lumineszenzmessungen⁵² ergeben. Die genaue Bestimmung von $\bar{N}_{LO}$ ist wegen der starken Kontinuumsabsorption nicht möglich. Außerdem muß bei einem Vergleich beider Werte beachtet werden, daß hier die Wechselwirkung der Phononen bei einem Übergang vom Grundzustand zu einem angeregten Zustand erfolgt.

Bei der in Abb. 18 mit $E_i + \Delta$ (451 meV) gekennzeichneten Energie beginnt ein zusätzlicher Absorptionsprozeß. Dieser ist auf die Anregung des Lochs in das durch Spin-Bahn-Kopplung abgespaltene Valenzband bei $k = 0$ zurückzuführen. Die Aufspaltung Δ beträgt in GaAs 339 meV⁷².

b) GaAs : Cu

Cu gehört zu einer der am häufigsten auftretenden Verunreinigung in GaAs. Die Eigenschaften sind mit Hall-Effekt-Untersuchungen^{51,73} und Lumineszenzexperimenten^{53,54} intensiv untersucht worden. Infrarotmessungen am neutralen Cu-Akzeptor sind bisher nicht bekannt geworden, obgleich Anstrengungen in dieser Richtung unternommen wurden^{74,75}. Die Abb. 20 zeigt wiederum den Gesamtverlauf der Absorption bei 5°K Proben temperatur. Die Ladungsträgerkonzentration beträgt in diesem Beispiel $p = 1,6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Die beobachtete Kontinuumsabsorption ist in vieler Hinsicht ähnlich der bei GaAs : Mn. Bei 495 meV beginnt der zunächst kleiner werdende Absorptionskoeffizient α wieder anzusteigen, was wiederum auf den zusätzlichen Übergang vom Grundzustand in das Spin-Bahn abgespaltene Valenzband zurückzuführen ist.

Die Abb. 21, die den Energiebereich um die Ionisierungsenergie enthält, läßt zusätzliche Struktur erkennen. Bei tiefen Temperaturen treten an der Flanke der einsetzenden Kontinuumsabsorption zwei schwache Schultern auf, die mit A und B bezeichnet sind. Die zugehörigen Energien betragen 152,6 meV und 150,6 meV. Die Schultern sind der Ionisierungsenergie E_i

vorgelagert. Diese beträgt 155 meV, wie sie die Emission der Leitungsband-Akzeptor-Rekombination ergibt⁵³. Damit handelt es sich bei diesen Übergängen um angeregte Zustände des gebundenen Lochs am Cu-Zentrum. Die Oszillatorstärken sind allerdings so klein, daß eine genaue Zuordnung nicht möglich ist. Versuchsweise kann dieses Verhalten erklärt werden mit $B : 1s \longrightarrow 2p^1$ und $A : 1s \longrightarrow 2p^2$, in Analogie zu den angeregten Zuständen bei Mn.

Die in Abb. 21 erkennbaren zusätzlichen "Wellen" haben ihre relativen Maxima bei 190 meV bzw. 226 meV. Der energetische Abstand zu E_i von 155 meV entspricht damit der Emission eines LO- bzw. zweier LO-Phononen bei der Anregung Grundzustand - Valenzband. Die Infrarotmessungen geben also auch hier die Kopplung der Ladungsträger an die Phononen wieder. Eine Abschätzung des Kopplungsparameters ist aus diesem Experiment wegen der stark ansteigenden Kontinuumsabsorption schwierig.

c) GaAs : Ag und GaAs : Au

Die Absorptionsspektren für Ag und Au-dotiertes GaAs sind in der Abb. 22 und 23 gezeigt. Die Ionisierungsenergien, die aus den Lumineszenzmessungen bestimmt wurden, sind jeweils mit E_i eingetragen. Der Beginn der Kontinuumsabsorption wird damit bestätigt. Der Verlauf der Absorption weist nunmehr keine zusätzliche Struktur im Bereich der Ionisierungsenergie auf, d. h. weder angeregte Zustände, noch der Einfluß der Phononenkopplung lassen sich erkennen. Der stark vibronische Charakter des Grundzustands, den Lumineszenzergebnisse zei-

gen, verhindert die Beobachtung der Phononenemission.

Die in 2.4 berichteten Niveaus sind durch Absorptionsmessungen nicht zu sehen. Das Fermi-niveau liegt infolgedessen in der Nähe des tiefen Zentrums, so daß nur die Akzeptorniveaus bei 238 meV bzw. 400 meV neutral sind.

3.2 Vergleich der Kontinuumsabsorption mit theoretischen Modellvorstellungen

Die Beschreibung der Phononenkopplung an die hier diskutierten tiefen Störstellen, läßt sich, wie wir bei der Diskussion der Lumineszenzergebnisse gesehen haben, durch ein Coulomb-Potential erreichen, dessen Stärke an die experimentell gefundene Ionisierungsenergie angepaßt wird.

Zur Berechnung der Kontinuumsabsorption im Infraroten werden Wellenfunktionen der Störstellen benötigt, die der Bindungsenergie der gebundenen Ladungsträger Rechnung tragen. Ein Versuch, Wellenfunktionen aus der effektiven Massengleichung mit einem modifizierten Coulombpotential- $Ze^2/\epsilon r$ zu verwenden, läge nahe. Bei der Berechnung optischer Wirkungsquerschnitte führt diese Methode jedoch zu nur mäßiger Übereinstimmung mit den experimentellen Daten tiefer Akzeptoren, deren Ionisierungsenergie ein mehrfaches des effektiven Massen-Akzeptors beträgt^{34,76}. Aus der Stärke der Phononenkopplung und den daraus ermittelten Radien der Störstelle können wir jedoch schließen, daß das Potential um den Akzeptor stark lokalisiert ist.

Um Wellenfunktionen zu erhalten, die geeignet sind, die Kontinuumsabsorption tiefer Zentren zu beschreiben, sind mehrere Wege beschritten worden. Nach Nara und Morita⁷⁷ besteht eine Möglichkeit darin, die Gültigkeit eines Coulomb-Potentials e^2/r bis zu einem Radius r_c anzunehmen, der dem Abstand der nächsten Nachbarn des Wirtskristalls entspricht. Über das Rumpfpotential für $r < r_c$ Aussagen zu machen, erweist sich als schwierig, vor allem, wenn man von ersten Prinzipien ausgehen möchte, um auch die "chemische Verschiebung" der Bindungsenergie verschiedener Störstellen zu berechnen.

Die Quantendefekt-Methode^{33, 42, 78} umgeht die Schwierigkeit, den Potentialverlauf in der Nähe der Störstelle festzulegen, durch eine halbempirische Theorie. Die Annahmen beruhen bei dieser Theorie auf der Beobachtung, daß für große r das Potential um die Störstelle Coulomb-artig wird und in diesem Bereich die Effektive-Massen-Gleichung ihre Gültigkeit behält. Die experimentell gefundene Bindungsenergie wird hierbei als Eigenwert vorgegeben. Die Lösungen der so abgeänderten Effektiven-Massen-Gleichung ergeben Wellenfunktionen, die sich im allgemeinen nicht mehr normieren lassen und am Störstellenort sogar divergieren. Da jedoch optische Integrale ihren Hauptbeitrag für große r erhalten⁷⁹, liefert diese Methode dennoch befriedigende Ergebnisse. Der Absorptionsverlauf wird sowohl für wasserstoffähnliche Störstellen wie auch für tiefe Zentren richtig wiedergegeben. Im Grenzfall sehr tiefer Zentren nähert sich der Verlauf des Wirkungsquerschnitts den Ergebnissen, die durch Annahme eines Delta-Potentials am Störstellenort erhalten werden.

Lucovsky³⁴ hat diese Methode entwickelt und gezeigt, daß der Wirkungsquerschnitt von In-dotiertem Si gut beschrieben wird. Da mit dieser Näherung die hier vorliegenden Infrarot-Ergebnisse der tiefen Akzeptorzustände in GaAs gut wiedergegeben werden, soll die Diskussion der Messungen durch Anwendung der Delta-Potential-Methode beschränkt werden. Die Einführung eines Delta-Potentials ist hierbei die einfachste Möglichkeit, um die optischen Wirkungsquerschnitte $\sigma(\hbar\omega)$ in Abhängigkeit von der Photonenenergie zu erhalten. Die Tiefe des Potentials wird durch die experimentell bestimmte Bindungsenergie E_i des Zentrums vorgegeben. In Dipolnäherung erhält man:

$$\sigma(\hbar\omega) = \frac{1}{n} \left(\frac{\epsilon_{\text{eff}}}{\epsilon_0} \right)^2 \frac{16 \pi e^2 \hbar}{3 m^* c} \frac{E_i^{1/2} (\hbar\omega - E_i)^{3/2}}{(\hbar\omega)^2} \quad (22)$$

Dabei ist n der Brechungsindex, $\epsilon_{\text{eff}}/\epsilon_0$ ist ein Parameter, der die Abweichung des lokalen elektrischen Feldes am Ort des Störions von makroskopischen Feld beschreibt⁸⁰; m^* ist die effektive Masse des Valenzbandes, in das der induzierte Übergang erfolgt. In Abb. 24 sind die normierten Wirkungsquerschnitte $\sigma \cdot E_i$ für Mn, Cu, Ag und Au gegen $\hbar\omega/E_i$ aufgetragen. Die mit dem Anpassparameter $(\epsilon_{\text{eff}}/\epsilon_0)^2 = 2,6$ berechnete Kurve nach Gl. (22) gibt für alle Zentren eine gute Übereinstimmung. Die effektive Masse des Valenzbandes ist mit 0,5⁸¹ den Berechnungen zugrunde gelegt worden.

Die Delta-Potentialmethode ergibt keine angeregten Zustände, sondern läßt nur die Ionisierung des gebundenen Ladungsträgers zu. Die Oszillatorstärke der "p-Zustände", wie sie in

GaAs : Mn noch gut sichtbar vorhanden sind, nehmen mit zunehmender Bindungsenergie stark ab, wie die Messungen an GaAs : Cu beweisen. Bei Ag- und Au-dotiertem GaAs sind schließlich keine derartigen Übergänge mehr zu finden. Das bedeutet, daß das Potential zunehmend mit der Bindungsenergie um die Störstelle lokalisiert ist und die weiterreichenden "Coulomb-Schwänze" bei der Berechnung der Wellenfunktionen keinen Anteil mehr haben. Die gesamte Oszillatorstärke der optischen Übergänge wird dann lediglich durch Kontinuumszustände bestimmt.

Literaturverzeichnis

1. D. L. Stierwalt and R. F. Potter,
J. Phys. Chem. Solids 23, 99 (1962)
2. D. L. Stierwalt and R. F. Potter in
"Semiconductors and Semimetals", Band 3, New York 1967
(herausgegeben von R. K. Willardson und A. C. Beer)
3. McMahon, J. Opt. Soc. Am. 40, 376 (1960)
4. D. L. Stierwalt, J. B. Bernstein and D. D. Kirk
Appl. Optics 2, 1169 (1963)
5. M. Kautzsch, Diplomarbeit Frankfurt am Main 1968
6. F. Willmann, Diplomarbeit Frankfurt am Main 1970
7. D. A. Kleinman and W. G. Spitzer
Phys. Rev. 118, 110 (1960)
8. N. Schink, Solid State Elect. 8, 767 (1965)
9. R. C. Newman and J. Wakefield,
J. Phys. Chem. Solids 19, 230 (1961)
10. R. C. Newman, Proc. Phys. Soc. 76, 993 (1960)
11. E. Spenke in "Semiconductor Silicon",
New York 1969, herausgegeben von R. R. Haberecht
and E. L. Kern
12. R. C. Newman und J. B. Willis,
J. Phys. Chem. Solids 26, 373 (1965)

13. J. A. Baker, T. N. Tucker, N. E. Moyer and R.C. Buschert,
J. Appl. Phys. 39, 4365 (1968)
14. F. A. Johnson, Proc. Phys. Soc. 73, 265 (1959)
15. A. R. Bean, R. C. Newman and R. S. Smith
J. Phys. Chem. Solids 31, 739 (1970)
16. R. Geick, U. Schröder and J. Stuke,
phys. stat. sol. 24, 99 (1967)
17. G. Lucovsky, R. C. Keezer and E. Burstein,
Solid State Comm. 5, 439 (1967)
18. H. J. Queisser and J. Stuke
Solid State Comm. 5, 75 (1967)
19. H. Zetsche and R. Fischer
J. Phys. Chem. Solids 30, 1425 (1969)
20. K. H. Kühler, Diplomarbeit Frankfurt am Main 1969
21. E. Mohler, J. Stuke and G. Zimmerer
phys. stat. sol. 22, K49 (1967)
22. R. Fischer, Dissertation Frankfurt am Main 1969
23. R. Fischer, phys. stat. sol. 31, K139 (1969)
24. J. Treusch and R. Sandrock
phys. stat. sol. 16, 487 (1966)
25. B. Kramer and P. Thomas,
phys. stat. sol. 26, 151 (1968)
26. G. Lucovsky, A. Mooradian, W. Taylor, G. B. Wright and
R. C. Keezer, Solid State Comm. 5, 113 (1967)

27. A. N. Nesmeyanov, "Vapor Pressure of the Chemical Elements",
Amsterdam 1963, Seite 326
28. R. S. Caldwell and H. Y. Fan,
Phys. Rev. 114, 664 (1959)
29. M. Hulin, Ann. Phys. (France) 8, 647 (1962)
30. H. Zetsche, Diplomarbeit Frankfurt am Main 1968
31. H. Gobrecht und A. Tausend
Z. für Physik 161, 205 (1961)
32. R. A. Chapman, W. G. Hutchison
Solid State Comm. 3, 293 (1968)
33. H. B. Bebb and R. A. Chapman,
J. Phys. Chem. Solids 28, 2087 (1967)
34. G. Lucovsky, Solid State Comm. 3, 299 (1965)
35. G. T. Güttler and H. J. Queisser,
J. Appl. Phys. 40, 4994 (1969)
36. A. F. Tasch and C. T. Sah
Phys. Rev. B1, 800 (1970)
37. R. A. Chapman, W. G. Hutchison,
Phys. Rev. Lett. 18, 443 (1967)
38. T. N. Morgan, J. of Luminescence 1, 2, 420 (1970)
39. E. W. Williams, Brit. J. App. Phys. 18, 253 (1967)
40. J. J. Hopfield in "Proceedings of the International
Conference on the Physics of Semiconductors"
Paris 1964, Seite 725

41. M. Lax, J. Phys. Chem. Solids 8, 66 (1959)
42. H. B. Bebb, Phys. Rev. 185, 1116 (1969)
43. M. S. Seltzer, J. Phys. Chem. Solids 26, 243 (1965)
44. R. N. Hall and J. H. Racette,
J. Appl. Phys. 35, 379 (1964)
45. K. B. Wolfstirn, Solid State Elec. 6, 456 (1963)
46. B. I. Boltaks and F. S. Shishiyanu
Sov. Phys.- Solid State 5, 1680 (1964)
47. V. I. Sokolov and F. S. Shishiyanu
Sov. Phys.- Solid State 6, 265 (1964)
48. H. Ikoma and M. Toyoma
Japan. J. appl. Phys. 9, 376 (1970)
49. P. Hiesinger, private Mitteilungen
50. J. H. Blakemore, "Semiconductor Statistics"
Pergamon Press, New York 1962
51. C. S. Fuller, H. W. Allison and K. B. Wolfstirn,
J. Phys. Chem. Solids 25, 1329 (1964)
52. T. C. Lee and W. W. Anderson,
Solid State Comm. 2, 265 (1965)
53. H. J. Queisser and C. S. Fuller,
J. Appl. Phys. 37, 4895 (1966)
54. K. Mettler, Solid State Comm. 7, 1713 (1969)
55. W. Schairer, Dissertation Frankfurt am Main 1970

56. W. Schairer and W. Graman,
J. Phys. Chem. Solids 30, 2225 (1969)
57. R. N. Hall and J. H. Racette,
J. Appl. Phys. 32, 2078 (1961)
58. J. L. Wagh and G. Dolling,
Phys. Rev. 132, 2410 (1963)
59. K. D. Brice, Phys. Rev. 188, 1280 (1969)
60. M. A. Gilleo, P. T. Bailey and D. E. Hill,
Phys. Rev. 174, 898 (1968)
61. F. S. Shishiyanu and B. I. Boltaks,
Soviet Physics - Solid State 8, 1053 (1966)
62. J. J. Hopfield, J. Phys. Chem. Solids 10, 110 (1959)
63. E. W. Williams and H. B. Bebb,
J. Phys. Chem. Solids 30, 1289 (1968)
64. D. M. Eagles, J. Phys. Chem. Solids 16, 76 (1960)
65. T. N. Morgan, M. Pilkuhn and H. Rupprecht,
Phys. Rev. 138, A1551 (1965)
66. C. J. Hwang, J. Appl. Phys. 39, 4307 (1968)
67. G. W. Arnold, Phys. Rev. 149, 679 (1966)
68. E. F. Gross and V. I. Safarov,
Sov. Phys. Semiconductor 1, 241 (1967)
69. E. F. Gross, V. I. Safarov, V. E. Sedov and V.A. Marushchak,
Sov. Phys. Sol. State 11, 277 (1966)

70. K. Huang and A. Rys, Proc. Roy. Soc. A204, 406 (1950)
71. P. Fischer and H. Y. Fan,
Phys. Rev. Lett. 2, 456 (1959)
72. A. G. Thompson, M. Cardona, K. L. Shaklee and J.C. Woolley,
Phys. Rev. 146, 601 (1966)
73. F. D. Rosi, D. Meyerhofer and R. V. Jensen,
J. Appl. Phys. 31, 1105 (1960)
74. J. C. Burgiel and H. J. Braun,
J. Appl. Phys. 40, 2583 (1969)
75. J. C. Burgiel, Appl. Phys. Lett. 9, 389 (1966)
76. W. Kohn in "Solid State Physics" Band 5,
herausgegeben von F. Seitz und D. Turnbull, New York 1957
77. A. Morita and H. Nara in
"Proceedings of the International Conference on the
Physics of Semiconductors", Kyoto 1966, S. 234
78. F. S. Ham in "Solid State Physics", Band 1,
herausgegeben von F. Seitz und D. Turnbull, New York 1955
79. D. R. Bates and A. Damgaard,
Phil. Trans. R. Soc. A 242, 101 (1949)
80. D. L. Dexter in "Solid State Physics", Band 6,
herausgegeben von F. Seitz und D. Turnbull, New York 1958
81. O. Madelung, "Physics of III-V-Compounds, New York 1964

Tabelle 1

Energien der Multiphononen in meV		Bezeichnung und Auswahlregeln	
beobachtet	berechnet		
56,7	57,8	2 E	$\perp, $
59,1	58,2	$A_1 \times E$	$\perp$
59,5	58,6	2 A_1	
72,4	70,6	2 E x A_2	$\perp, $
85,3	86,7	3 E	$\perp, $
88,7	87,9	3 A_1	

Multiphononenabsorption von trigonalem Selen aus Emissivitätsmessungen. Die beobachteten Energien werden mit den Werten der fundamentalen Gitterschwingungen E, A_1 und A_2 von Geick¹⁶ verglichen.

Tabelle 2

Gemessene Energien		Interpretation der Linien:	
in meV	Übergänge		meV
72,4	$H_5 \rightarrow X_5$		73
85,3	$H_5 \rightarrow H_4$		85
101,2	$H_5 \rightarrow X_6 + A_1$		102
115,0	$H_4 \rightarrow X_6$		114
126,0	$H_6 \rightarrow X_6$		126
137,3	$H_6 \rightarrow X_4$		138
144,0	$H_4 \rightarrow X_6 + A_1$		144
153,3	$H_6 \rightarrow X_6 + A_1$		155
167,5	$H_6 \rightarrow X_4 + A_1$		167
179,1	$H_6 \rightarrow X_5$		179
197,2	$X_4 \rightarrow X_5 + A_1$		196
213,1	$H_6 \rightarrow X_5 + A_1$		208

Gemessene Energien der Absorptionslinien von Selen und deren Interpretation als elektronische Übergänge von den Valenzbändern H_5 , H_4 und H_6 in Störstellenniveaus X_5 , X_4 und X_6 . Die Aufspaltung der Valenzbänder beträgt $H_5 - H_4 : 41 \text{ meV}$ und $H_4 - H_6 : 12 \text{ meV}$. Die gleiche Aufspaltung ist für die Niveaus X_5 , X_4 und X_6 angenommen worden. (Vergleiche Abb. 12). Die Übergänge erfolgen z. T. unter Emission eines A_1 -Phonons mit $29,3 \text{ meV}$.

Tabelle 3

Bezeichnung	Relative Intensitäten	
	gemessen	berechnet
E_1	1,00	1,16
TA	1,24	1,20
2 TA	1,12	0,74
3 TA	1,00	0,89
LO	0,98	1,00
LO + TA	0,86	0,88
LO + 2 TA	0,60	0,55
LO + 3 TA	0,50	0,50
2 LO	0,54	0,52
2 LO + TA	0,30	0,36

Vergleich der gemessenen und berechneten Intensitäten der phononengekoppelten Emission von Ag-dotiertem GaAs bei Energien, die ein Vielfaches der Phononenenergien E_{TA} und E_{LO} betragen und von E_1 aus gerechnet werden. Die experimentell gefundene Nullphononenlinie wurde Eins gesetzt; die zur Berechnung der Emission erforderliche Nullphononenlinie ist mit 1,16 angenommen worden, um die beste Anpassung zu erhalten.

Verzeichnis der Abbildungen

- 1) Schematischer Strahlengang zur Messung der Emissivität
- 2) Blockschaltbild des Emissivitäts-Spektrometers
- 3) Schematischer Strahlengang zur Messung des Reflexionsvermögens
- 4) Differenzsignal $S(\lambda)$ als Funktion der Temperaturen T_1 und T_2 für die Probe P und die schwarzen Körper SK_1 und SK_2 . Alle möglichen Variationen von T_1 und T_2 , führen zu den beobachtbaren Größen E, T und R.
- 5) Emissions- und Reflexionsvermögen eines GaP-Kristalls im Wellenlängenbereich von 10μ bis 20μ bei 77°K Probentemperatur. Die Dicke des Kristalls beträgt $0,45 \text{ mm}$.
- 6) Brechungsindex n und Extinktionskoeffizient k von GaP bei 77°K , berechnet aus E und R der Abb. 5. k ist im logarithmischen Maßstab gezeigt, n im linearen, vergrößerten Maßstab. Die Kreise sind einige der berechneten Werte für den Brechungsindex n , um die Streuung der Ergebnisse zu zeigen. Die durchgezogene Linie ist die beste Anpassung.
- 7) Differenzspektrum $\Delta\alpha$ der lokalen Schwingung des Kohlenstoffs bei der Photonenenergie von $76,3 \text{ meV}$ ("16 - Bande") für sechs verschieden stark dotierte Si-Einkristalle. Die mit 3' bezeichnete Bande ist das lokalisierte Phonon von C^{13} .

- 8) Absorption $\Delta\alpha$ von Si : C als Funktion der Konzentration der gelösten Kohlenstoffatome
- 9) Emissivität von trigonalem Selen bei 100°C Probertemperatur für die Polarisationsrichtungen $E \perp C$ und $E \parallel C$ im Bereich von 40 meV bis 250 meV. Der Bereich der Multiphononenabsorption ist mit P bezeichnet. Die Polarisationsabhängigkeit für Photonenenergien größer als 120 meV ist nicht gezeigt, da diese nur schwach ausgeprägt ist.
- 10) Absorptionskoeffizient α im Bereich der 2- und 3-Phononenabsorption, berechnet aus den Emissivitätsdaten der Abb. 9.
- 11) Absorptionskoeffizient α für zwei Kristalle S_1 und S_2 für Photonenenergien von 100 meV bis 250 meV. S_1 und S_2 sind Kristalle, die aus der Dampfphase gezogen wurden. Das Spektrum eines nach dem Bridgeman-Verfahren hergestellten Kristalls (unterbrochen gezeichnete Kurve) weist im Gegensatz zu den Dampfphasenkristallen keine ausgeprägte Struktur auf.
- 12) Vereinfachtes Niveauschema für mögliche elektronische Übergänge aus den durch Spin-Bahn-Kopplung aufgespaltenen Valenzbändern H_5 , H_4 und H_6 in lokalisierte Zentren X_5 , X_4 und X_6 .
- 13) Photolumineszenz der Elektron-Loch-Rekombination bei 1,283 eV einer Ag-diffundierten GaAs-Probe bei $T = 4,2^\circ K$. Die Ionisierungsenergie ist mit E_1 eingezeichnet; der energetische Abstand der TA- und LO-Phononen beträgt 11 meV bzw. 36 meV.

14) Photolumineszenz von GaAs : Au. Die Punkte sind einige der auf konstante Photomultiplier-Empfindlichkeit korrigierten Werte. Die strichliert gezeichnete Kurve stellt eine Anpassung der phononengekoppelten Emission mit $N_{LO} = 1,5$ und $\bar{N}_{TA} = 1,6$ dar.

15) a) Zusätzliche Emission bei 1,442 eV von GaAs : Ag für zwei verschieden diffundierte Proben. S_1 wurde bei 1000°C fünf Stunden diffundiert, S_2 bei gleicher Temperatur lediglich vier Stunden. Die Bande bei 1,406 eV ist durch die Emission eines LO-Phonons um 36 meV von der Bande bei 1,442 eV verschoben.

b) Emission bei 1,4783 eV durch Rekombination eines am neutralen Ag-Akzeptor gebundenen Exzitons

16) a) Schmale Emissionslinie bei 1,4434 eV, beobachtet in GaAs : Au

b) Zusätzlich auftretende Photolumineszenz in GaAs : Au für zwei verschieden präparierte Proben S_1 und S_2 . S_1 wurde zwei Stunden, S_2 vier Stunden bei 1000°C diffundiert. Um die Verschiebung des Maximums der Emission deutlich zu machen, ist die Intensität der Lumineszenz von S_2 an die niederenergetische Seite des Spektrums von S_1 angepaßt worden.

17) Phononenkopplung an die tiefen Akzeptoren Mn, Cu, Ag und Au in GaAs

a) für LO-Phononen. Die unterbrochen eingezeichnete Gerade folgt der linearen Beziehung aus Gl. (20)

b) für TA-Phononen. Auch hier wächst die Kopplung linear mit der Bindungsenergie des Akzeptors.

- 18) Absorptionskoeffizient α in Abhängigkeit der Photonenenergie von Mn-dotiertem GaAs bei 5°K Probertemperatur. Die Probe besitzt eine Konzentration von $p = 8,6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ Akzeptoren.
- 19) Ausschnitt der Abb. 18 um den Bereich der Ionisierungsenergie.
- 20) Absorptionskoeffizient von GaAs : Cu mit $p = 1,6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$
- 21) Ausschnitt der Abb. 20 um den Bereich der Ionisierungsenergie.
- 22) Absorptionskoeffizient α von GaAs : Ag bei 77°K. Die Probe besitzt $1,8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ neutrale Ag-Akzeptoren.
- 23) Absorptionskoeffizient von GaAs : Au mit $p = 1,6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$
- 24) Vergleich der normierten Wirkungsquerschnitte $\sigma \cdot E_i$ der Zentren Mn, Cu, Ag und Au in GaAs. Die durchbrochen gezeichnete Linie zeigt den Verlauf des optischen Wirkungsquerschnitts aus der Delta-Potential-Methode.

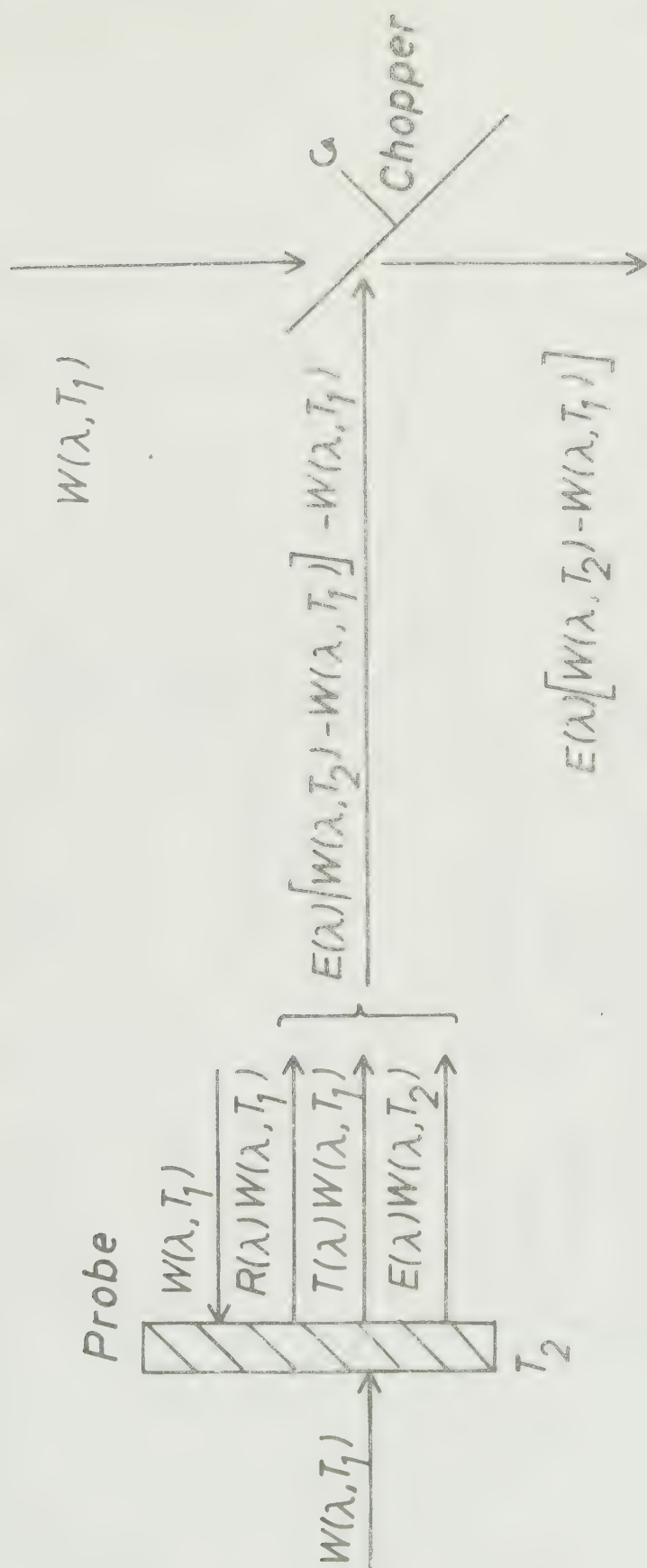


Abb. 1

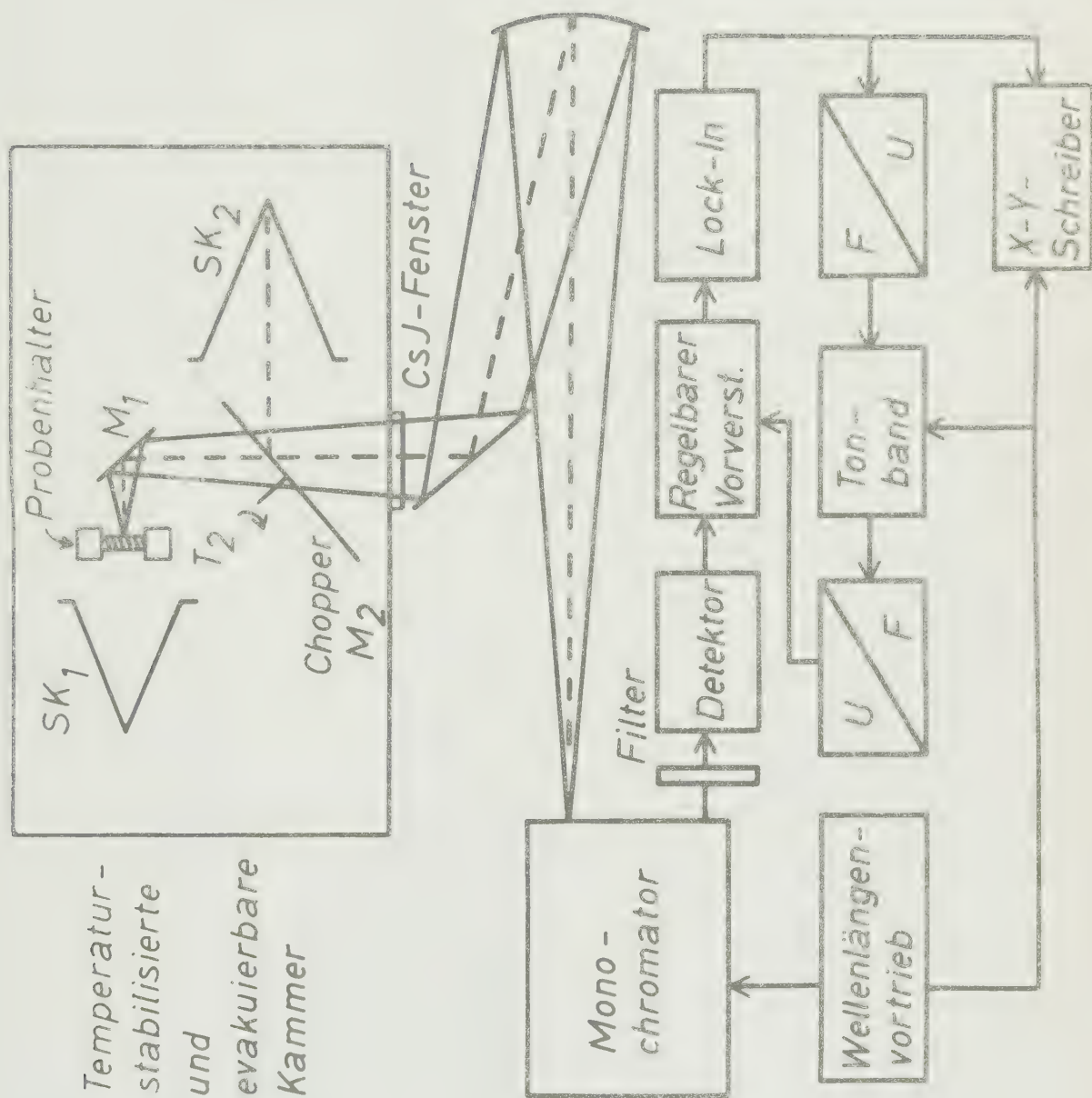


Abb. 2

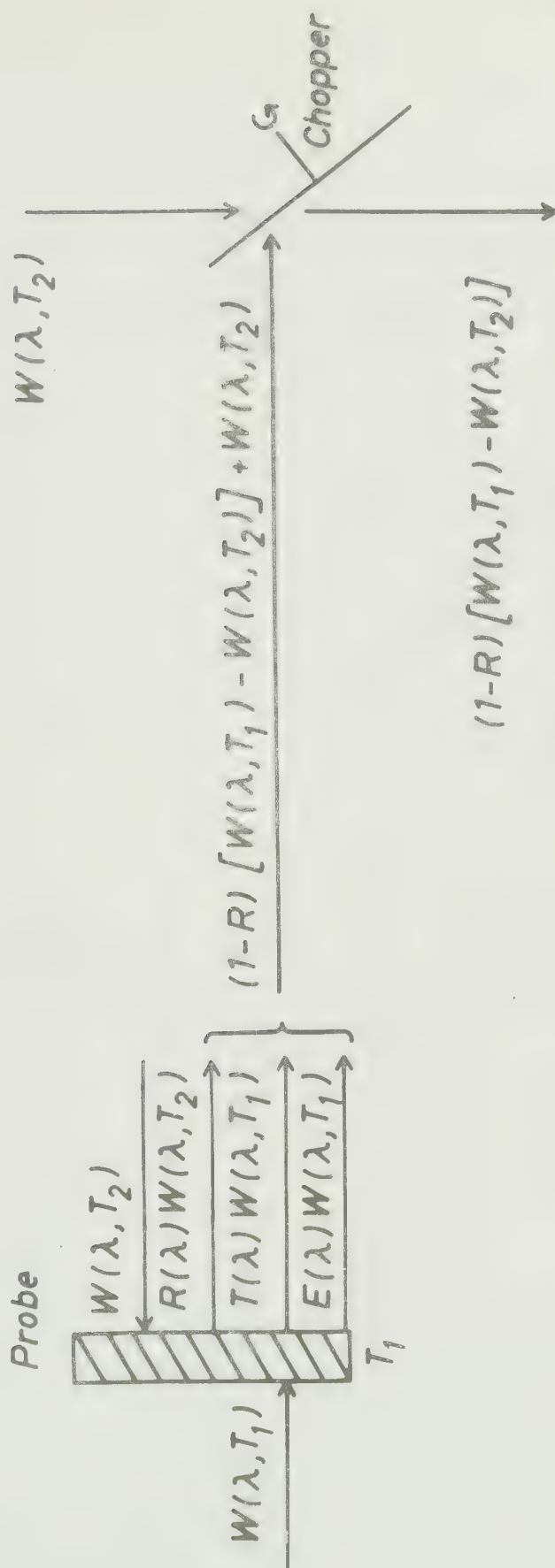
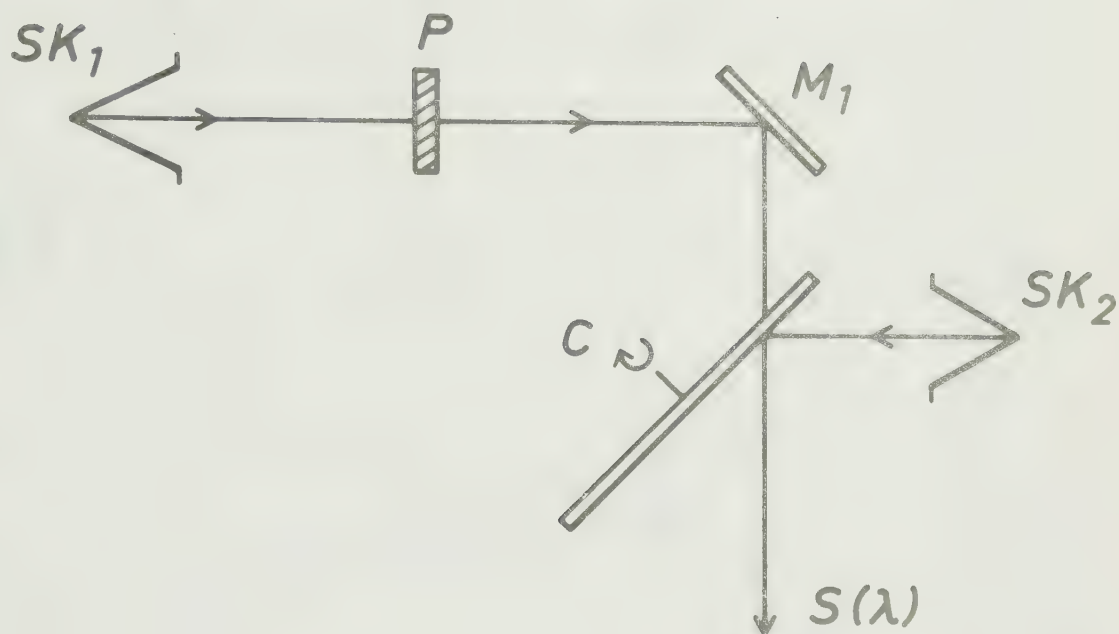


Abb. 3



SK_1	SK_2	P	$S(\lambda)$
T_1	T_1	T_1	0
T_1	T_1	T_2	$E(\lambda)$
T_1	T_2	T_1	$T(\lambda)$
T_2	T_1	T_1	$1 - R(\lambda)$

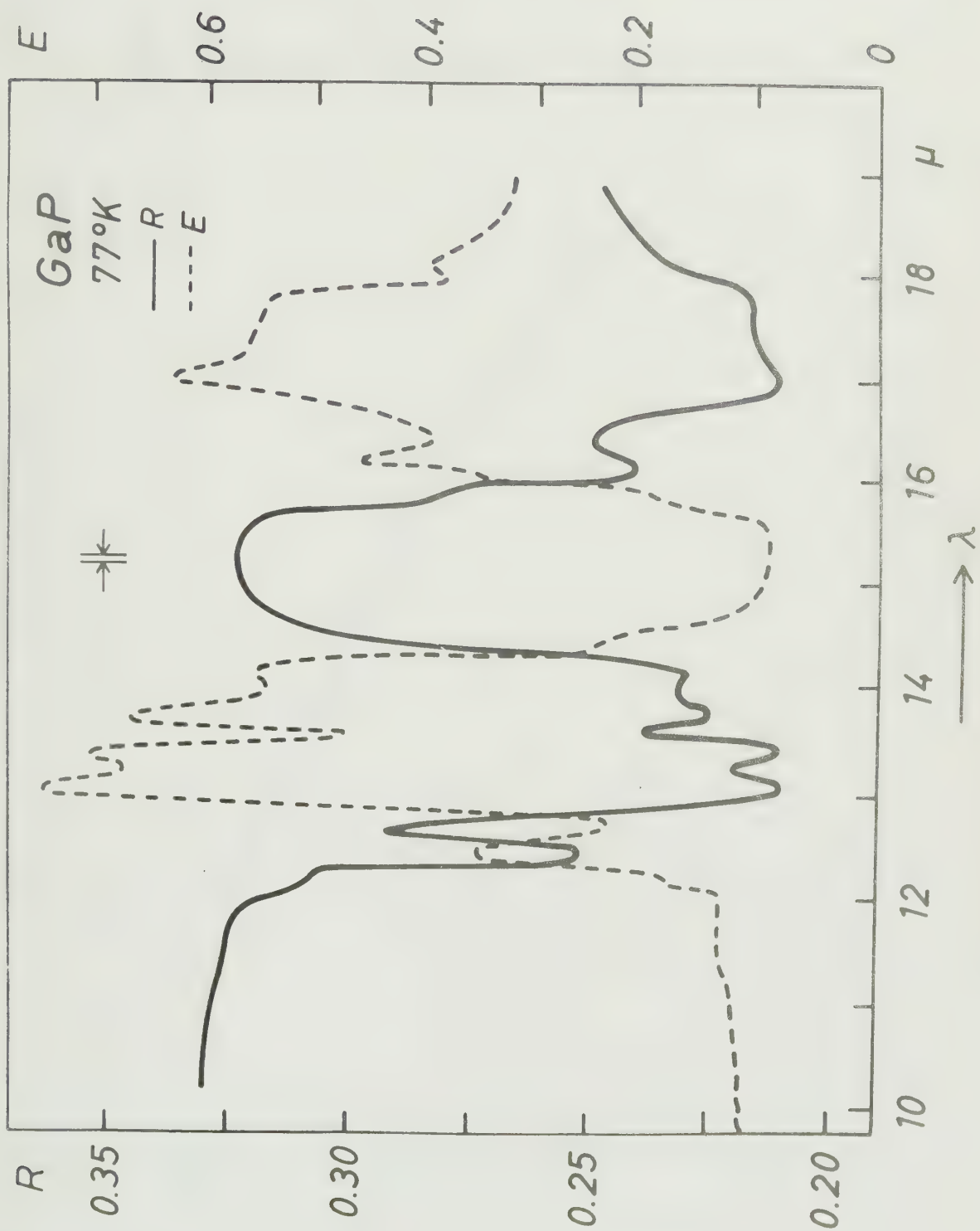


Abb. 5

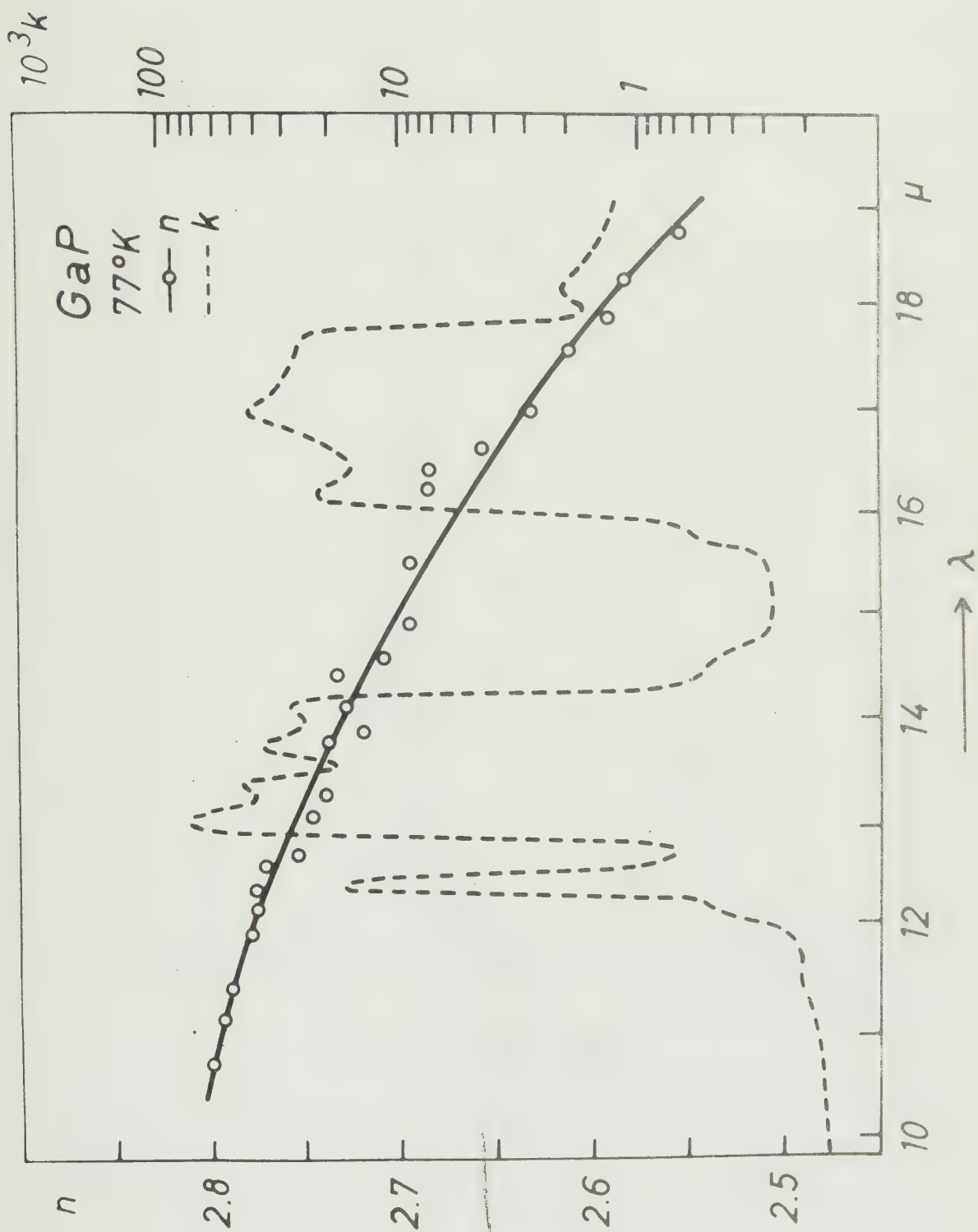


Abb. 6

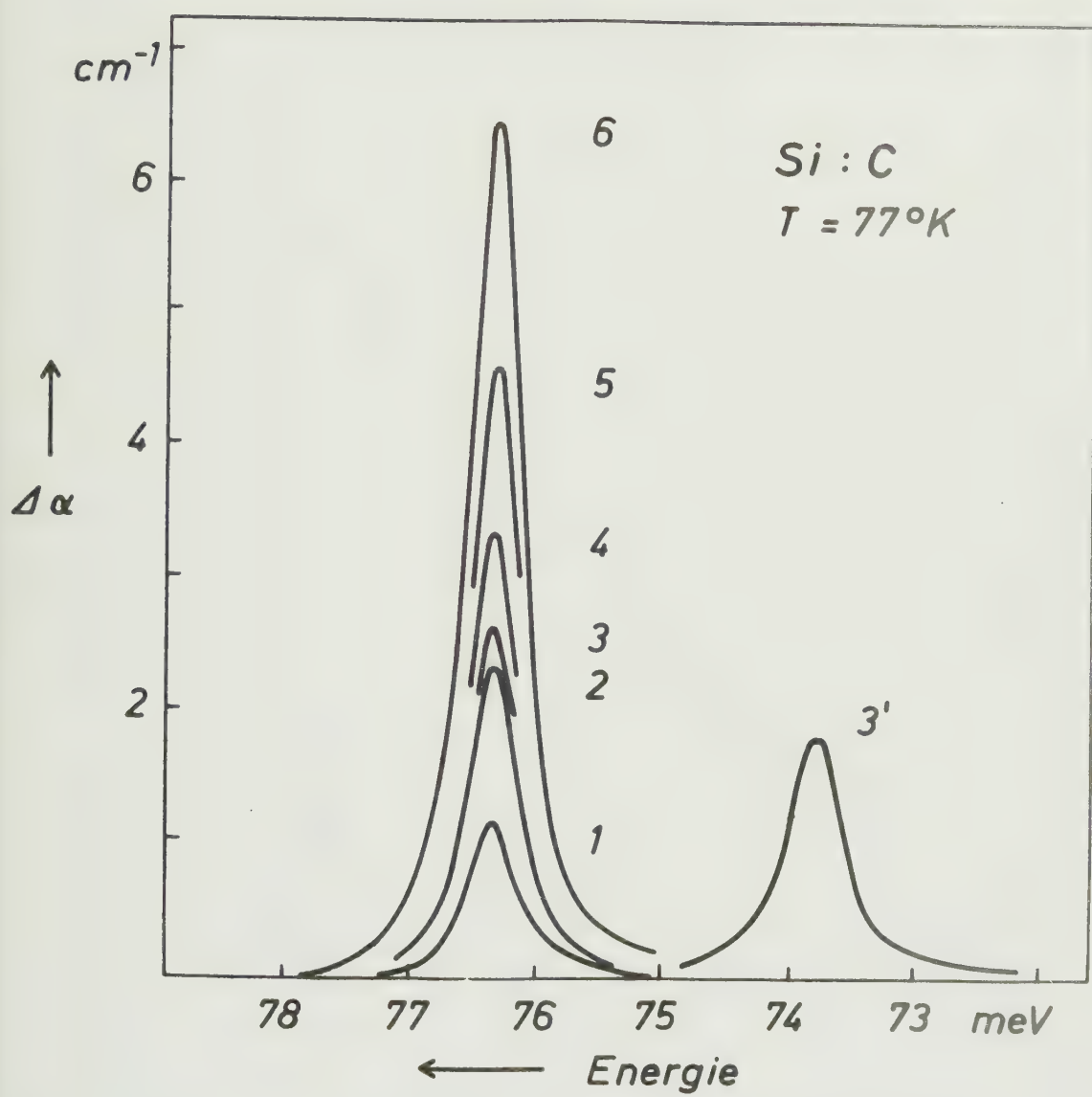


Abb. 7

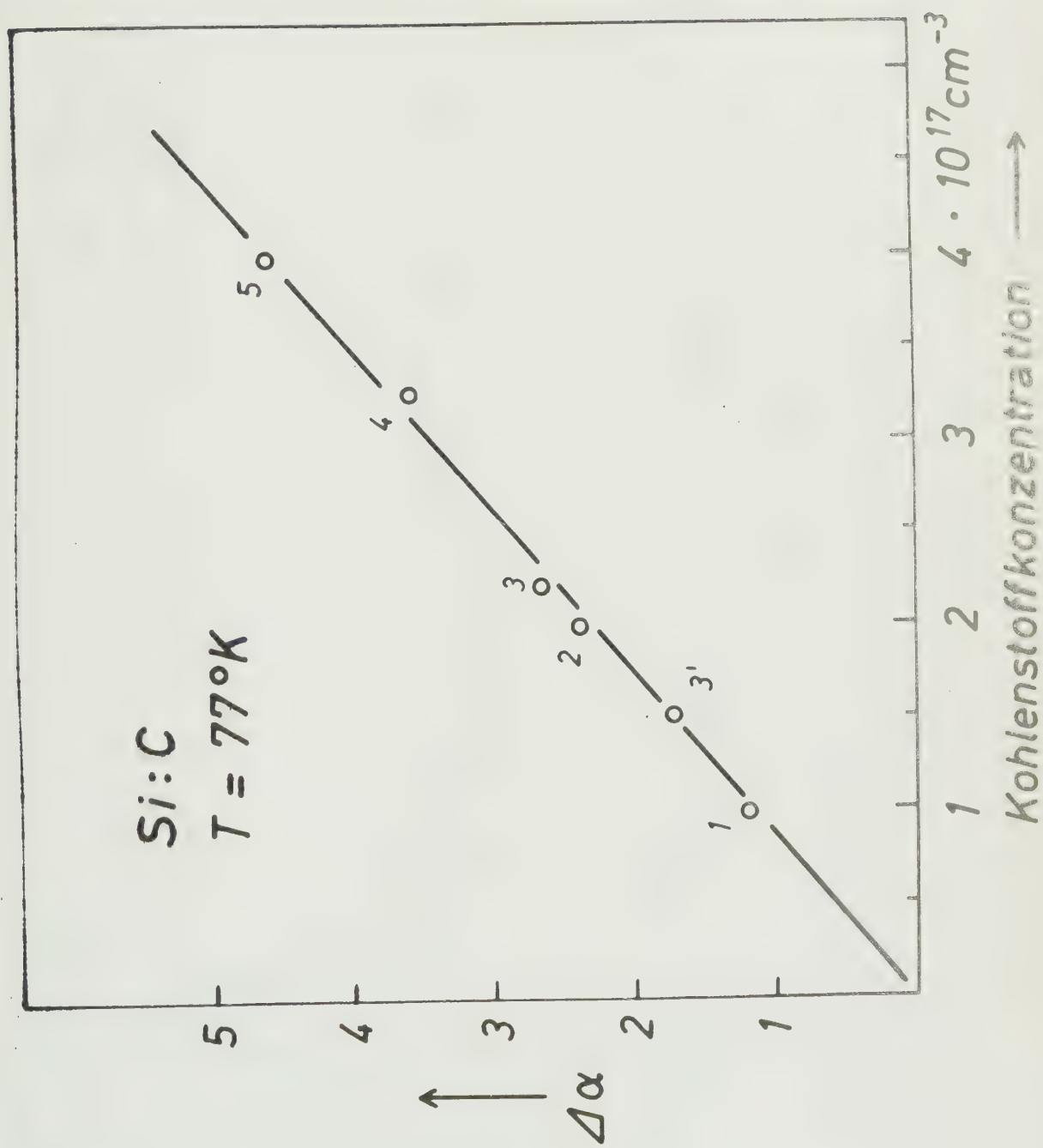


Abb. 8

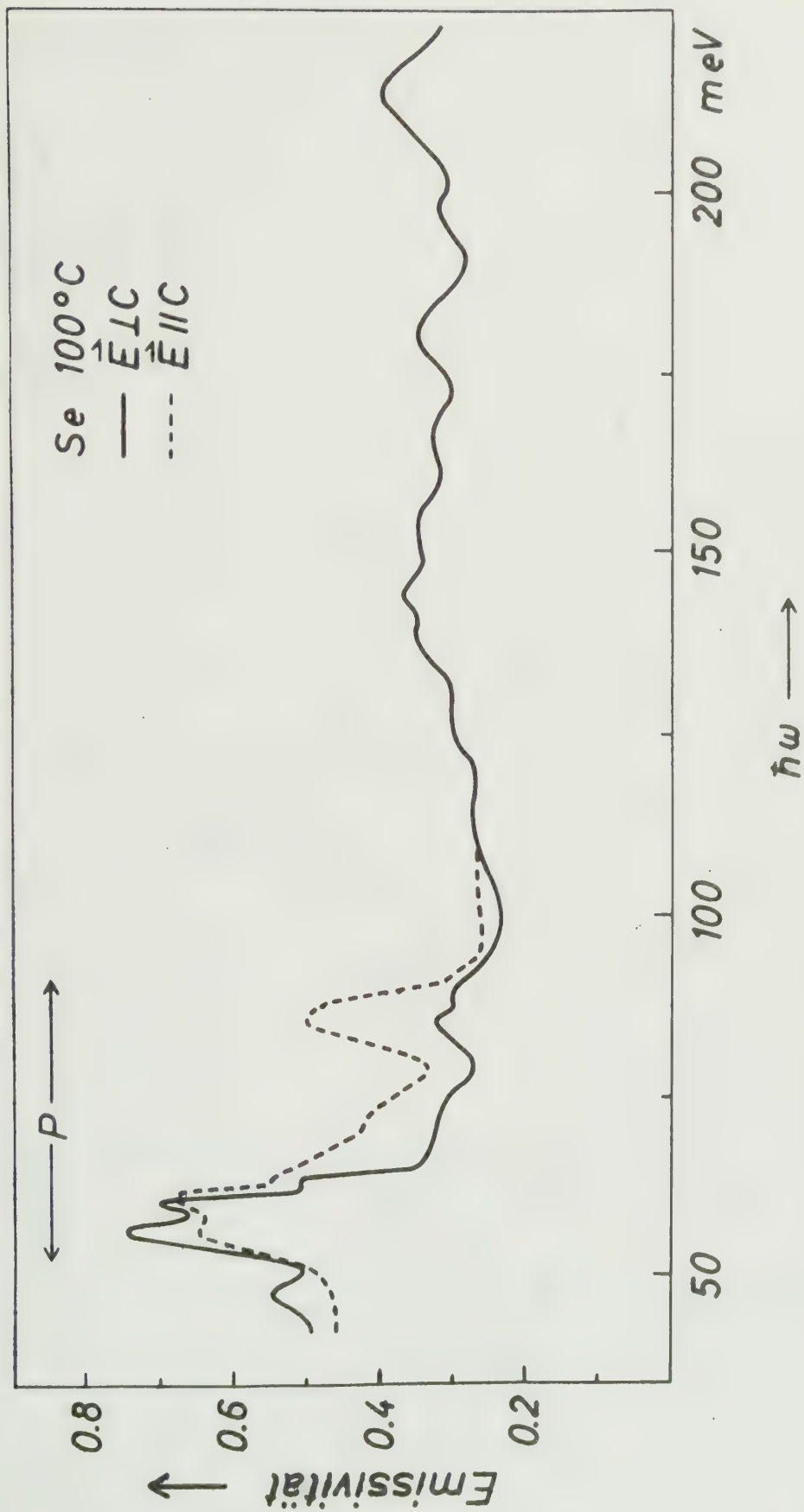


Abb. 9

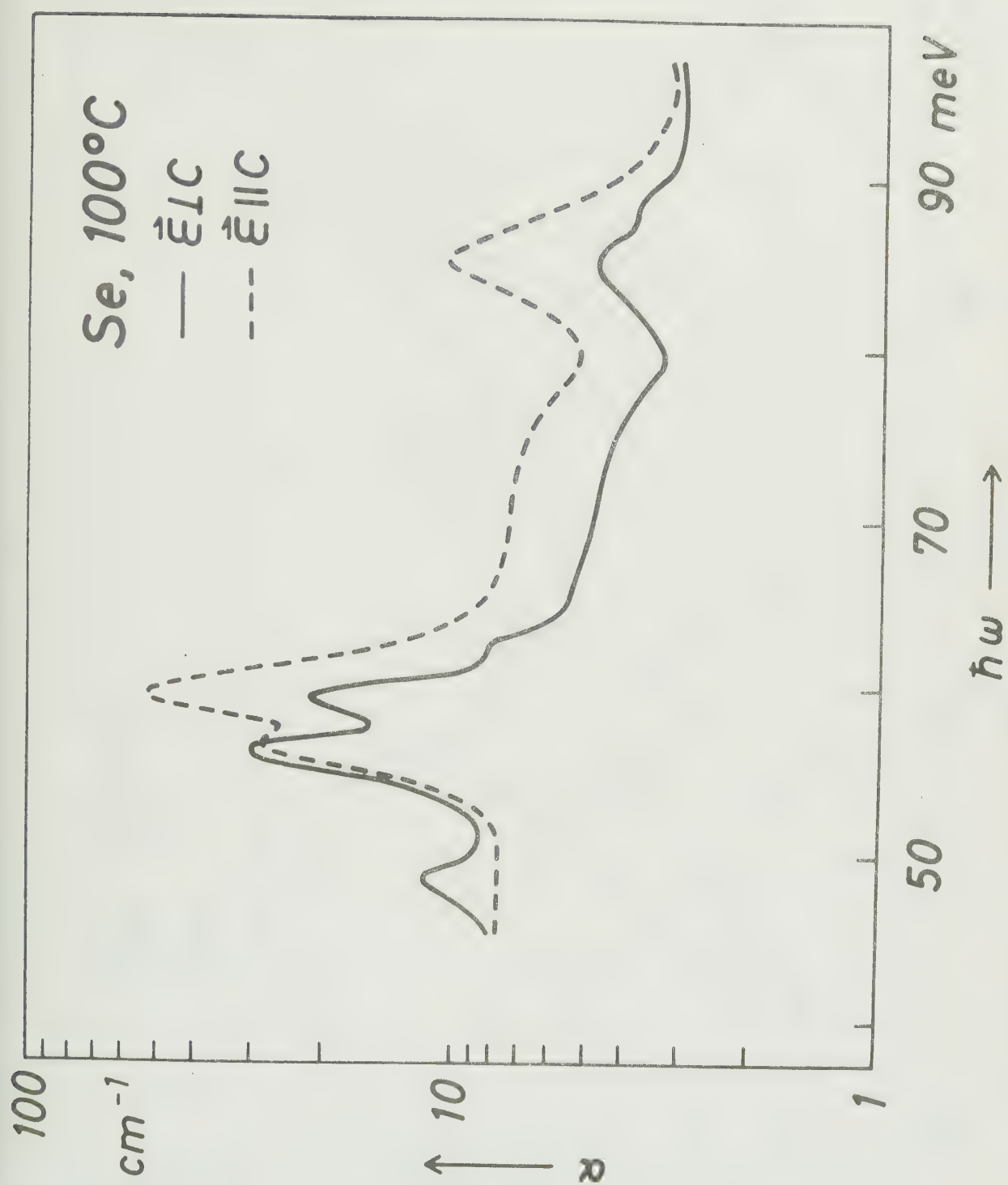


Abb. 10

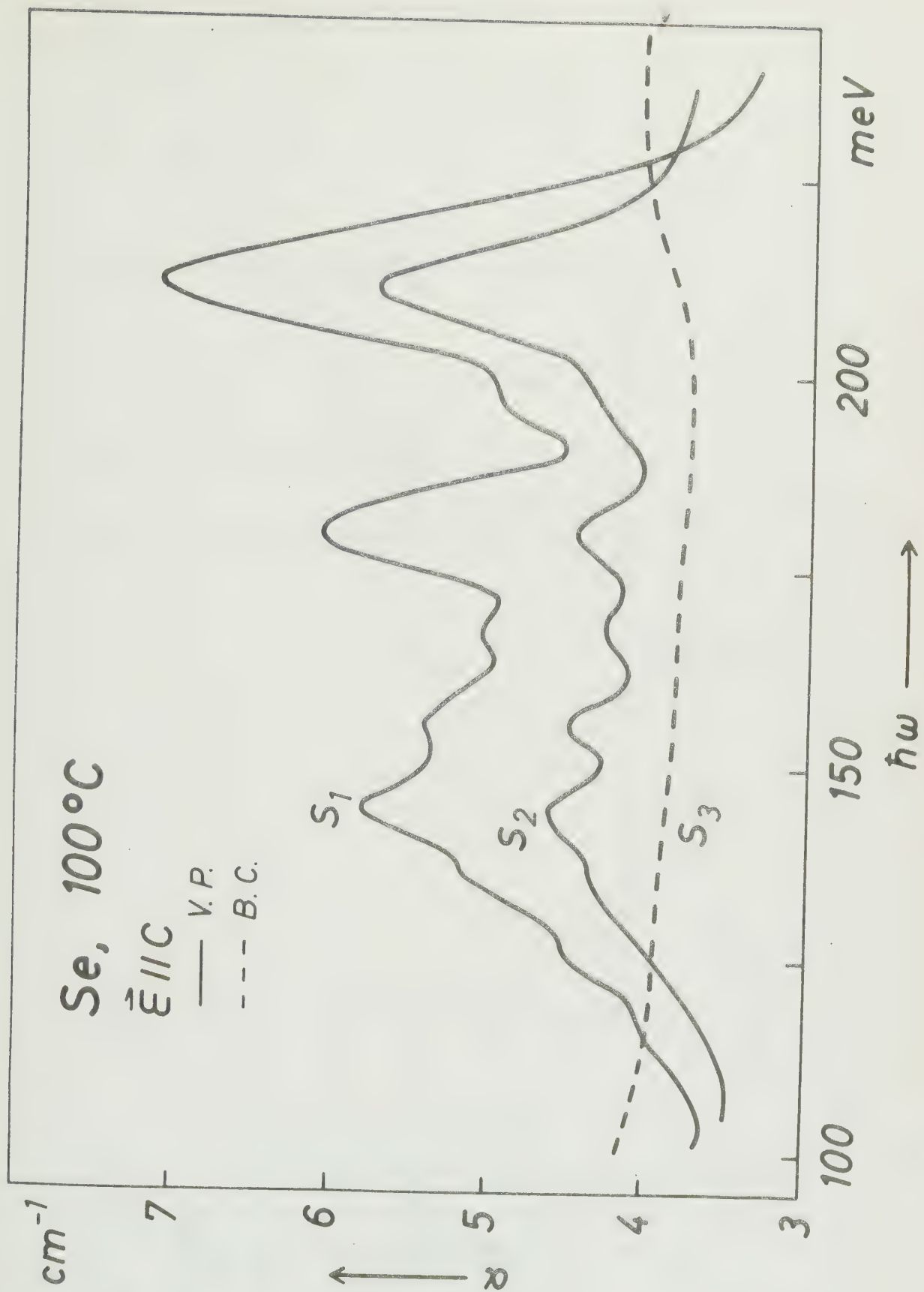


Abb. 11

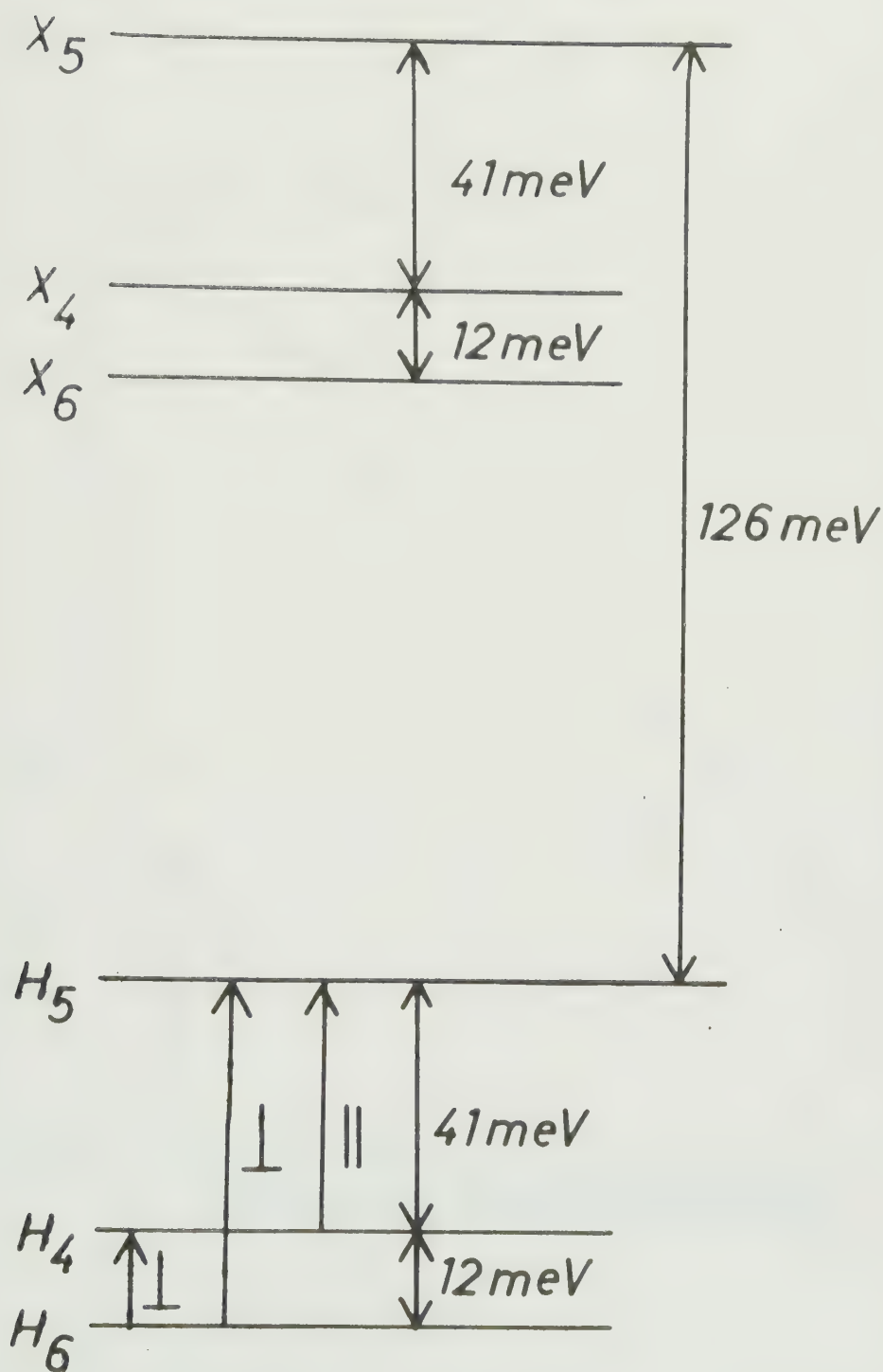
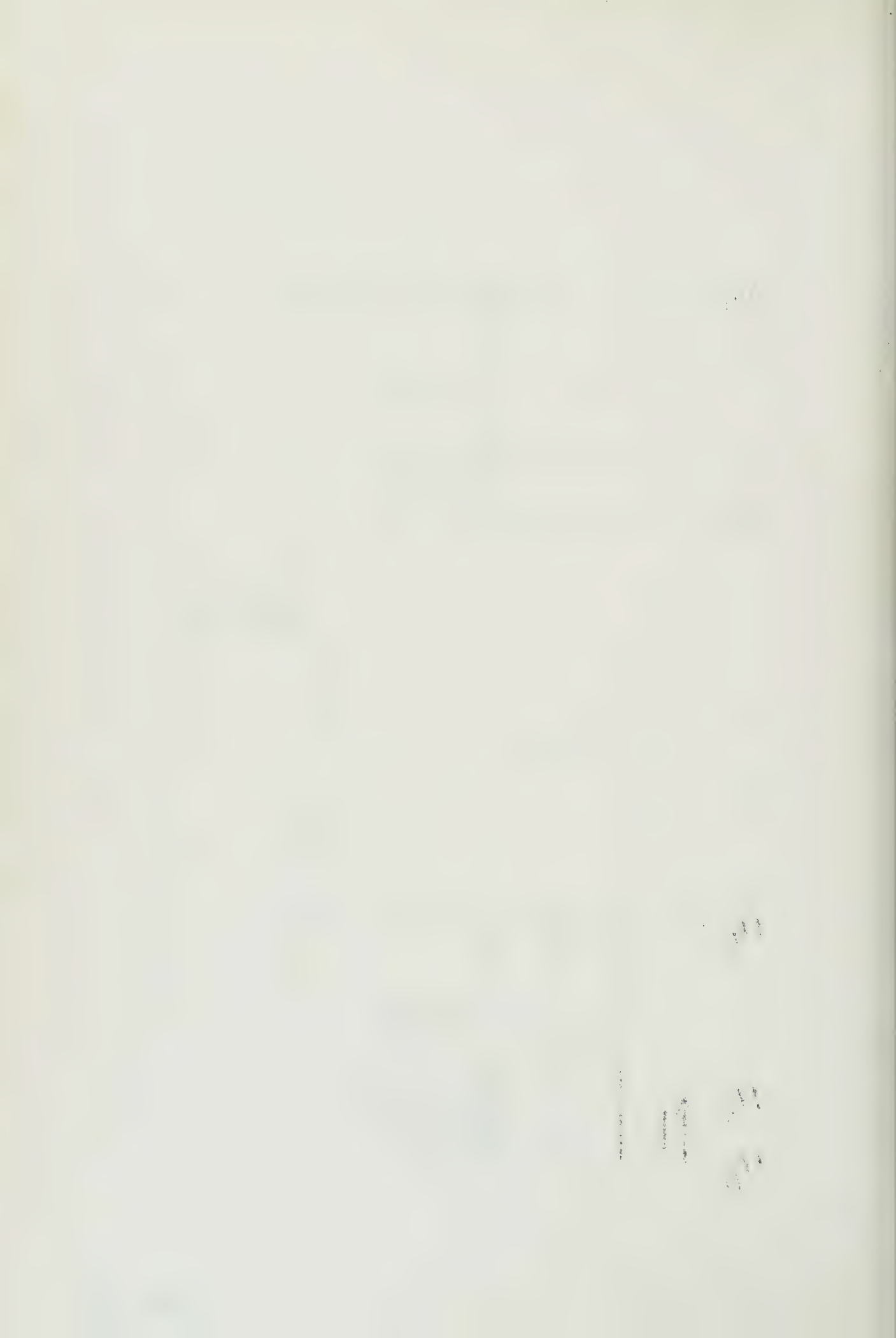


Abb. 12



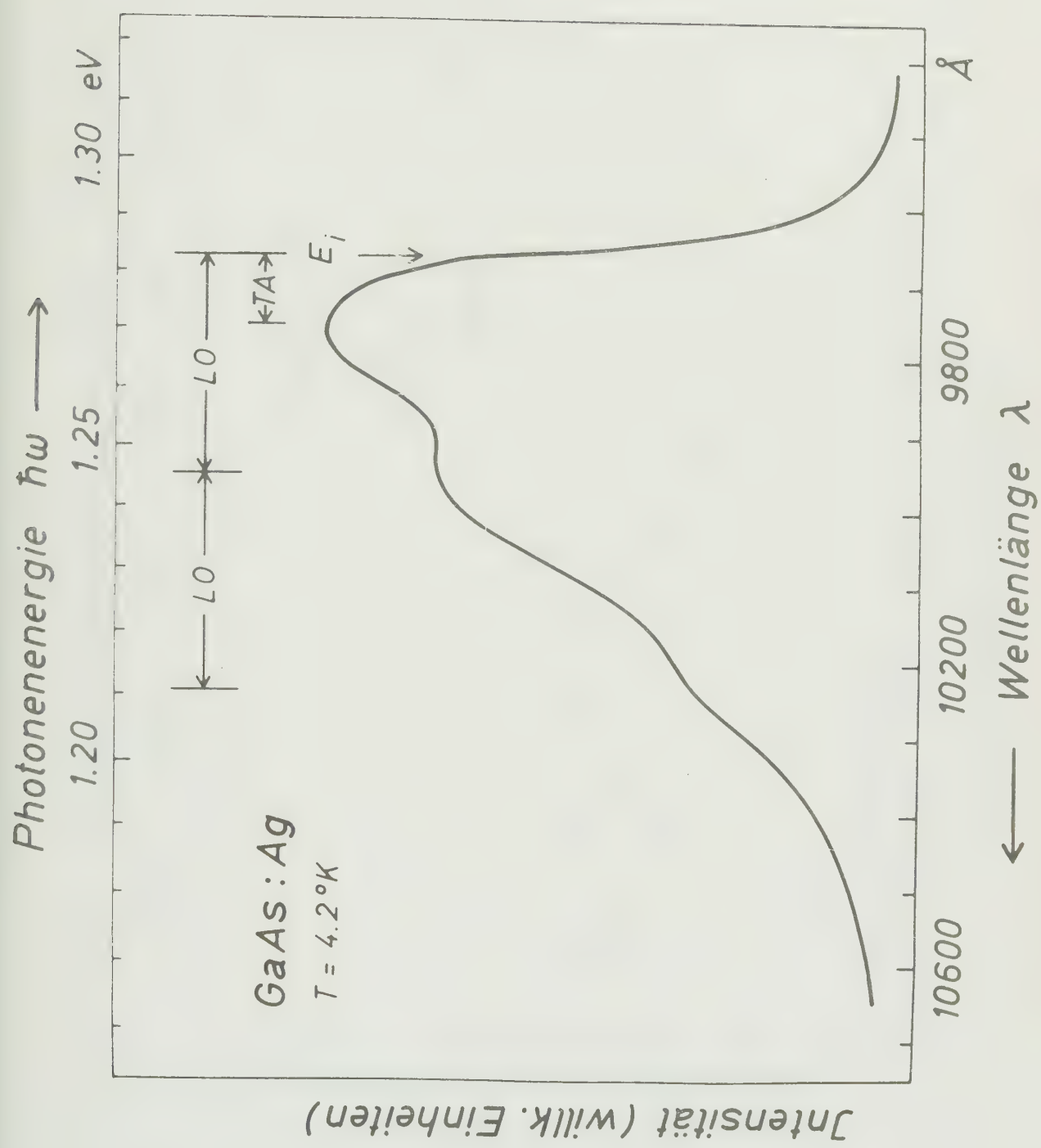


Abb. 13

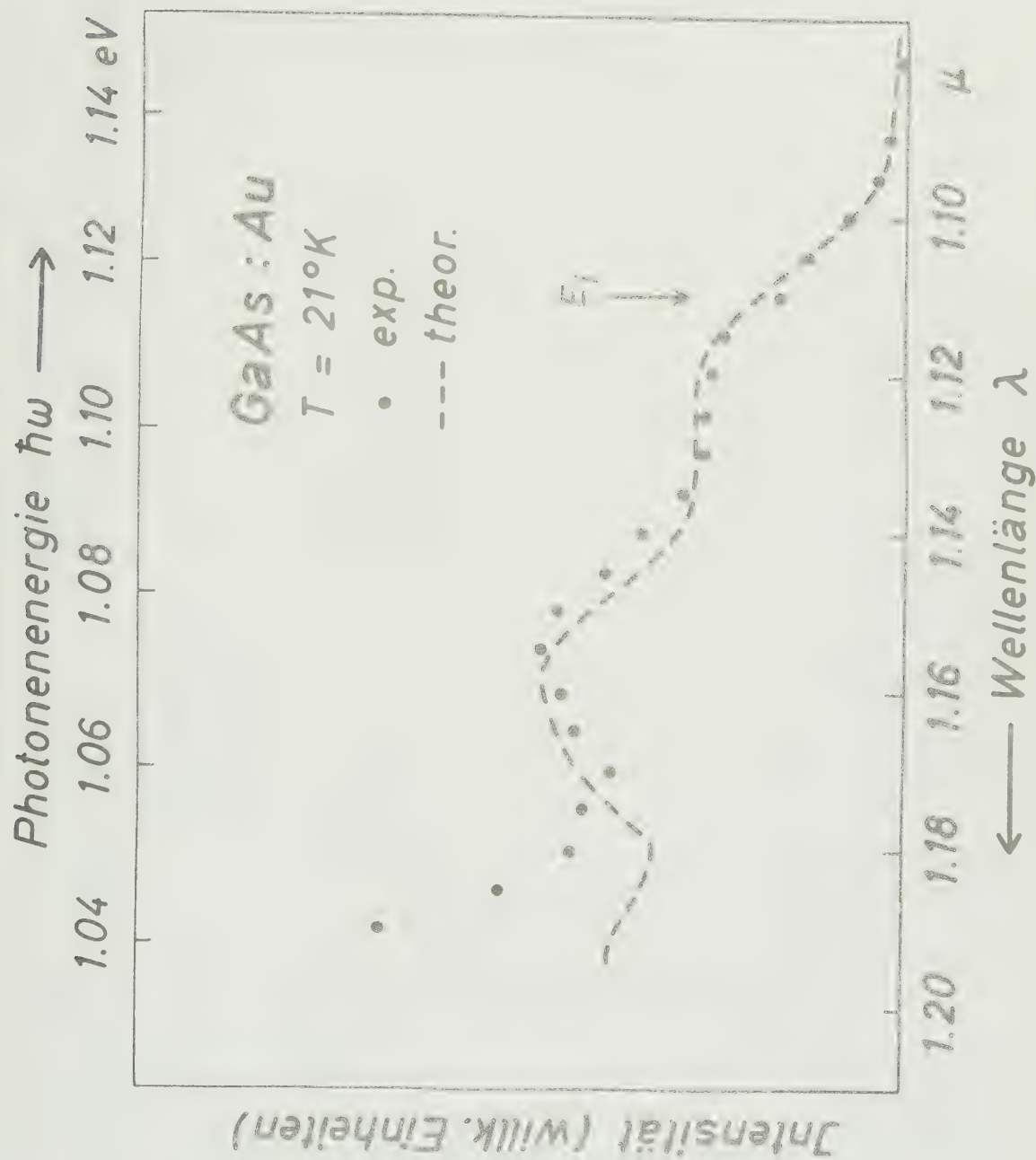


Abb. 14

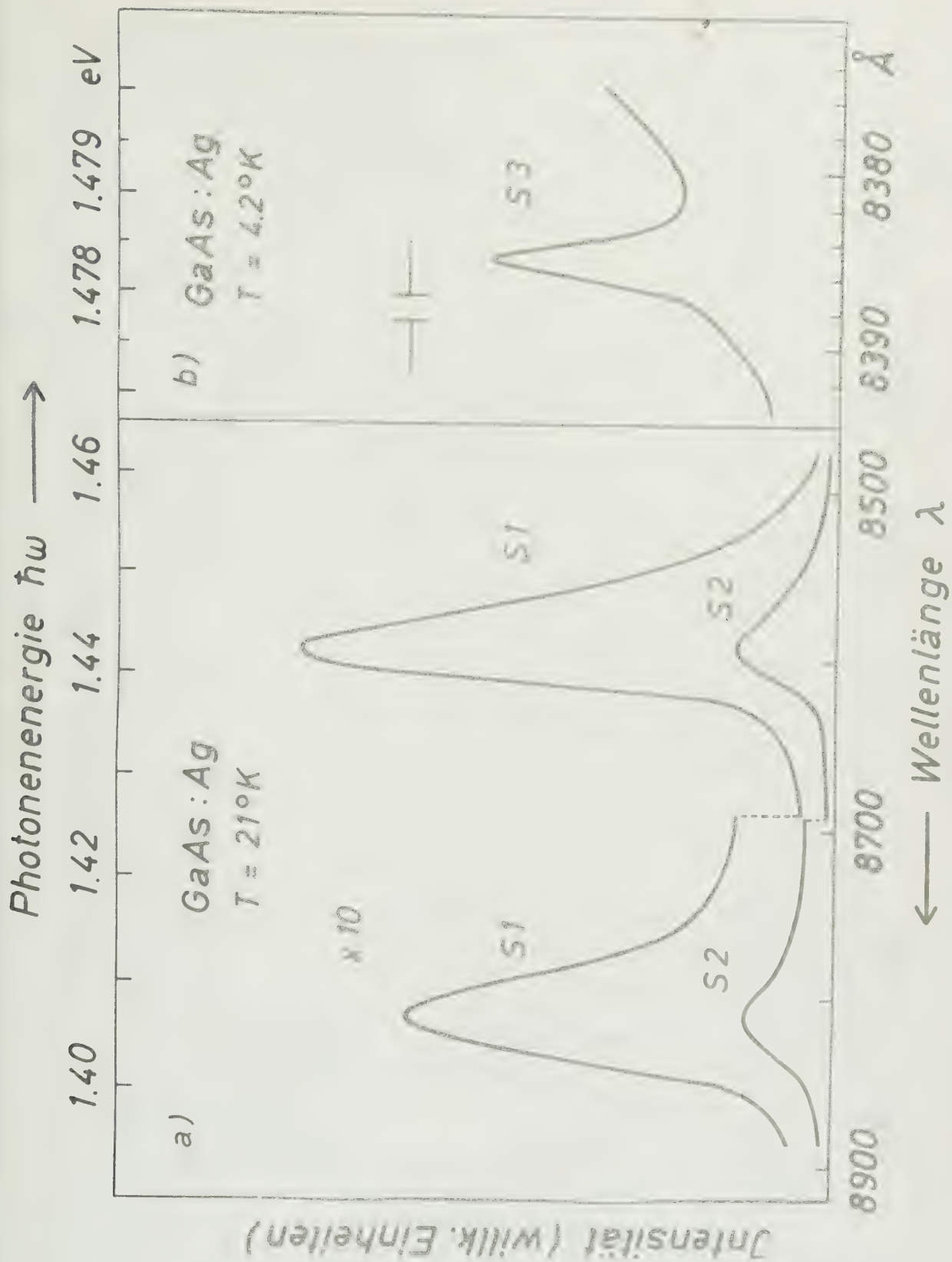


Abb. 15

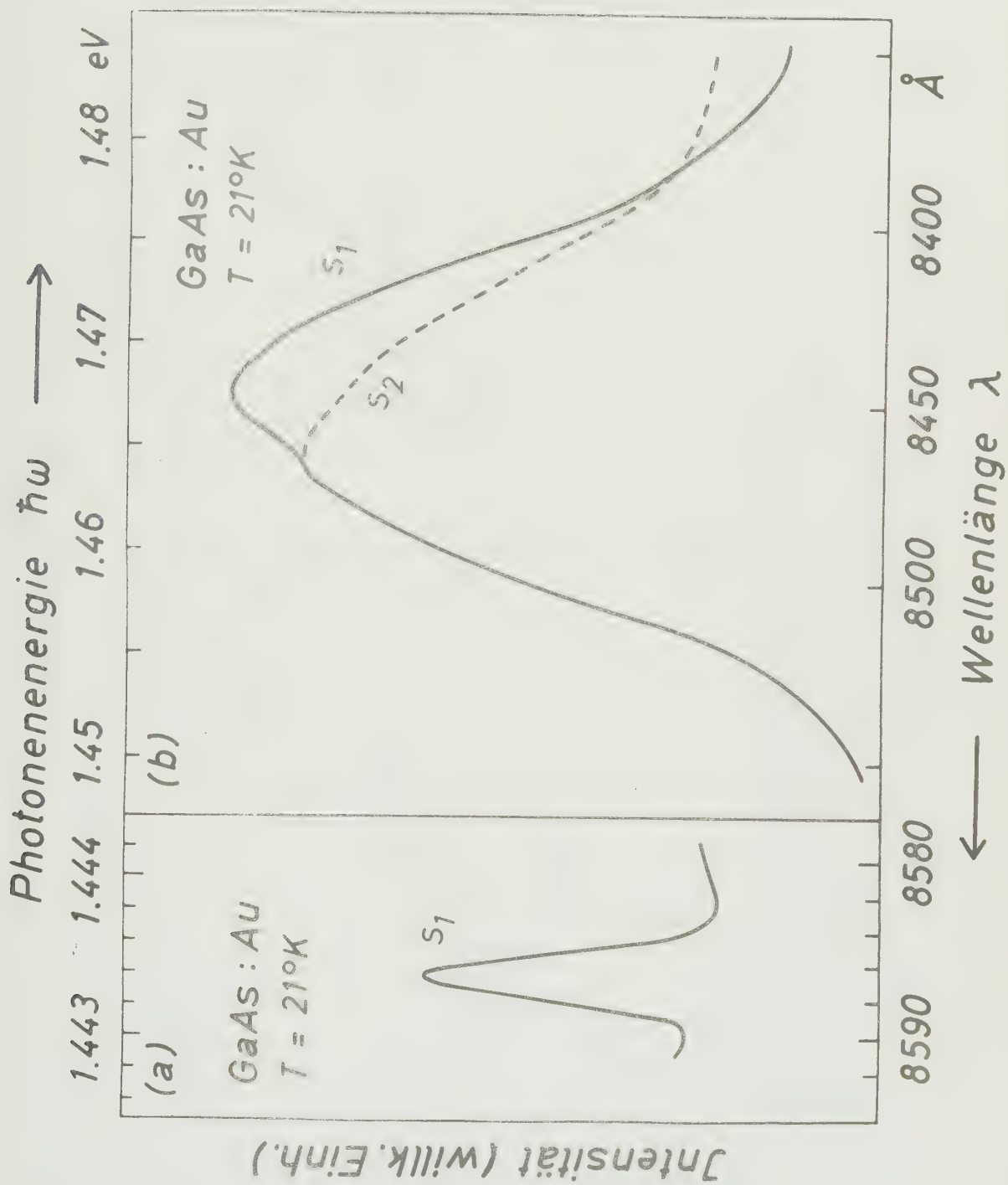


Abb. 16

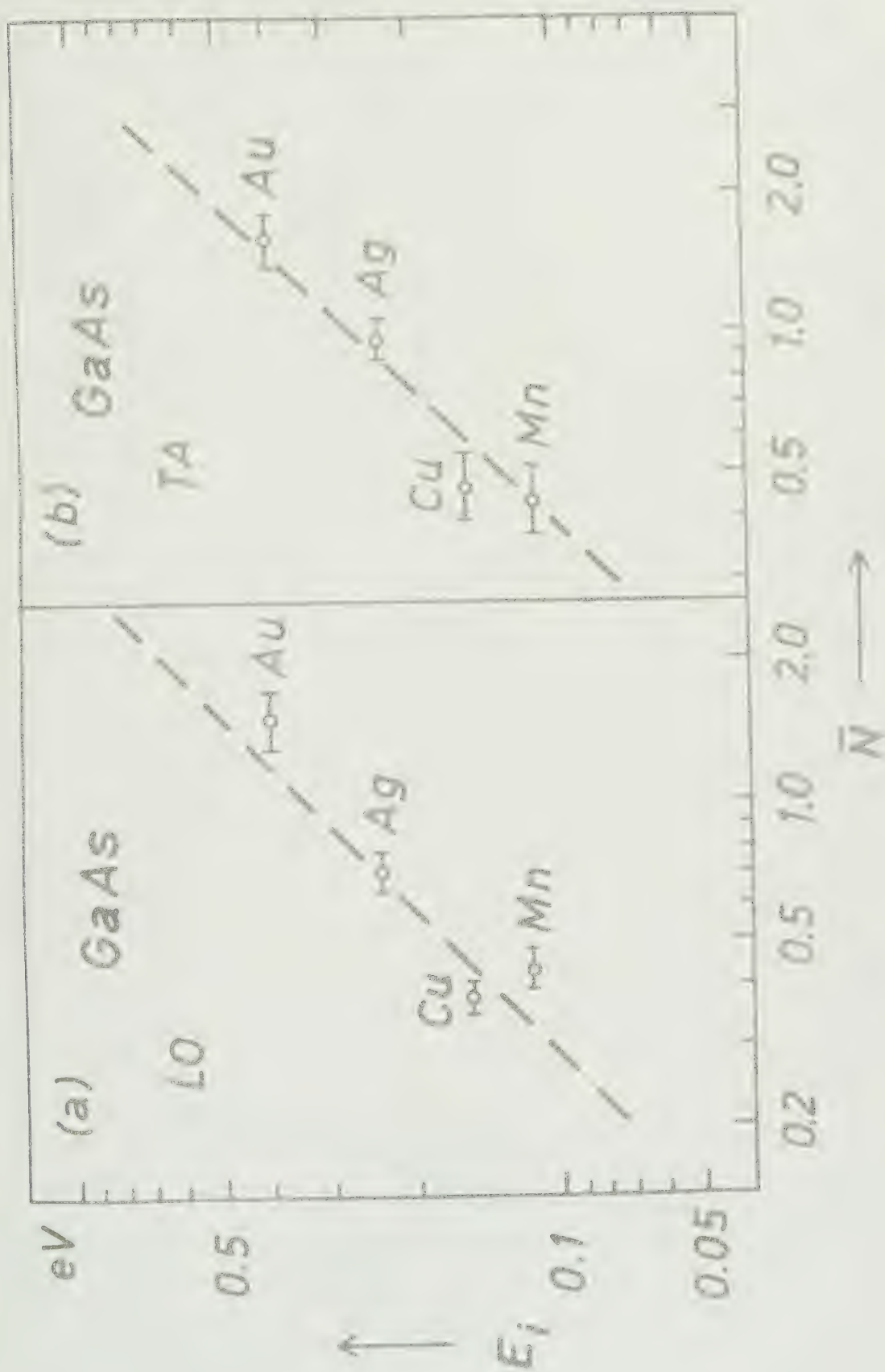


Abb. 17

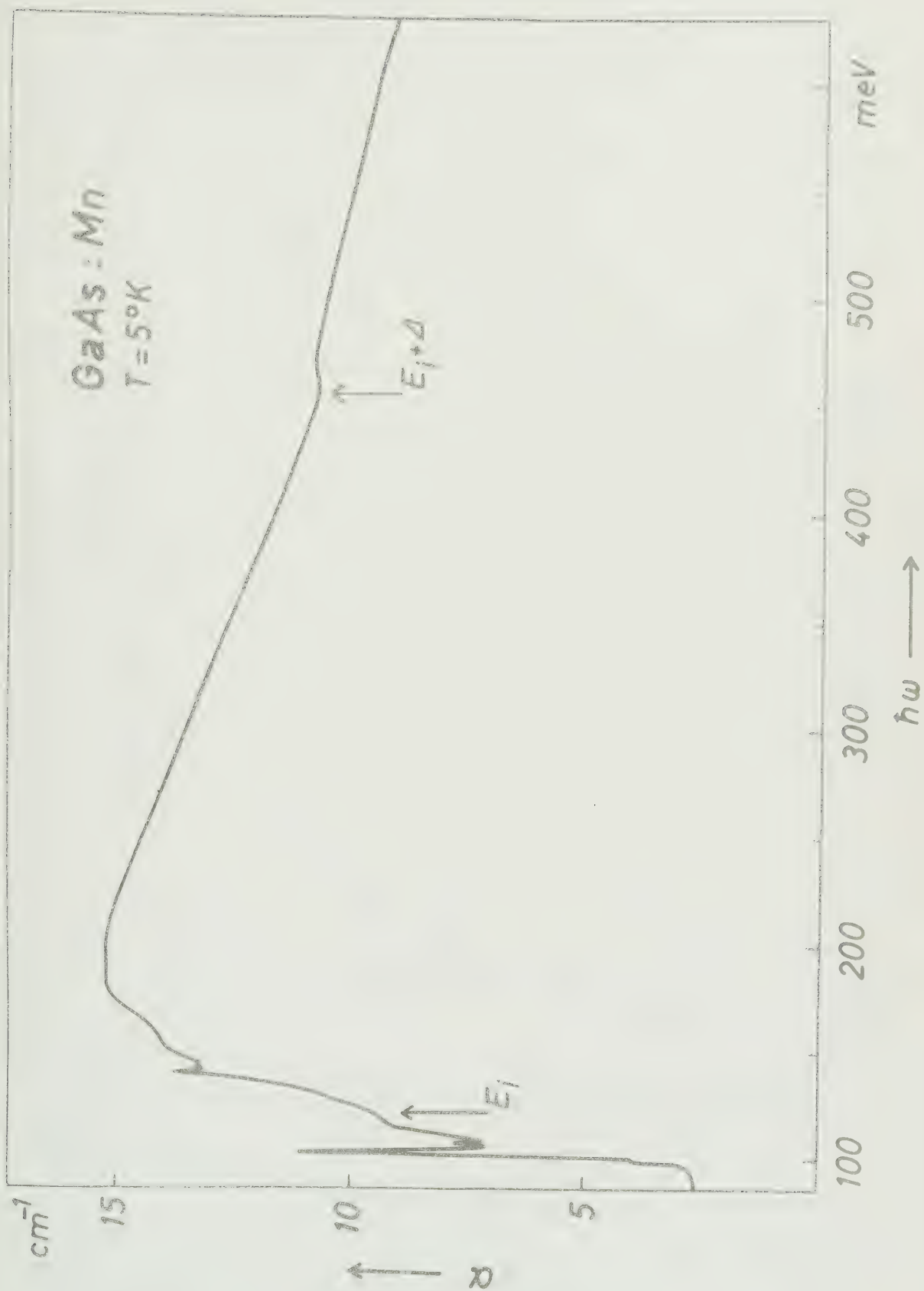


Abb. 18

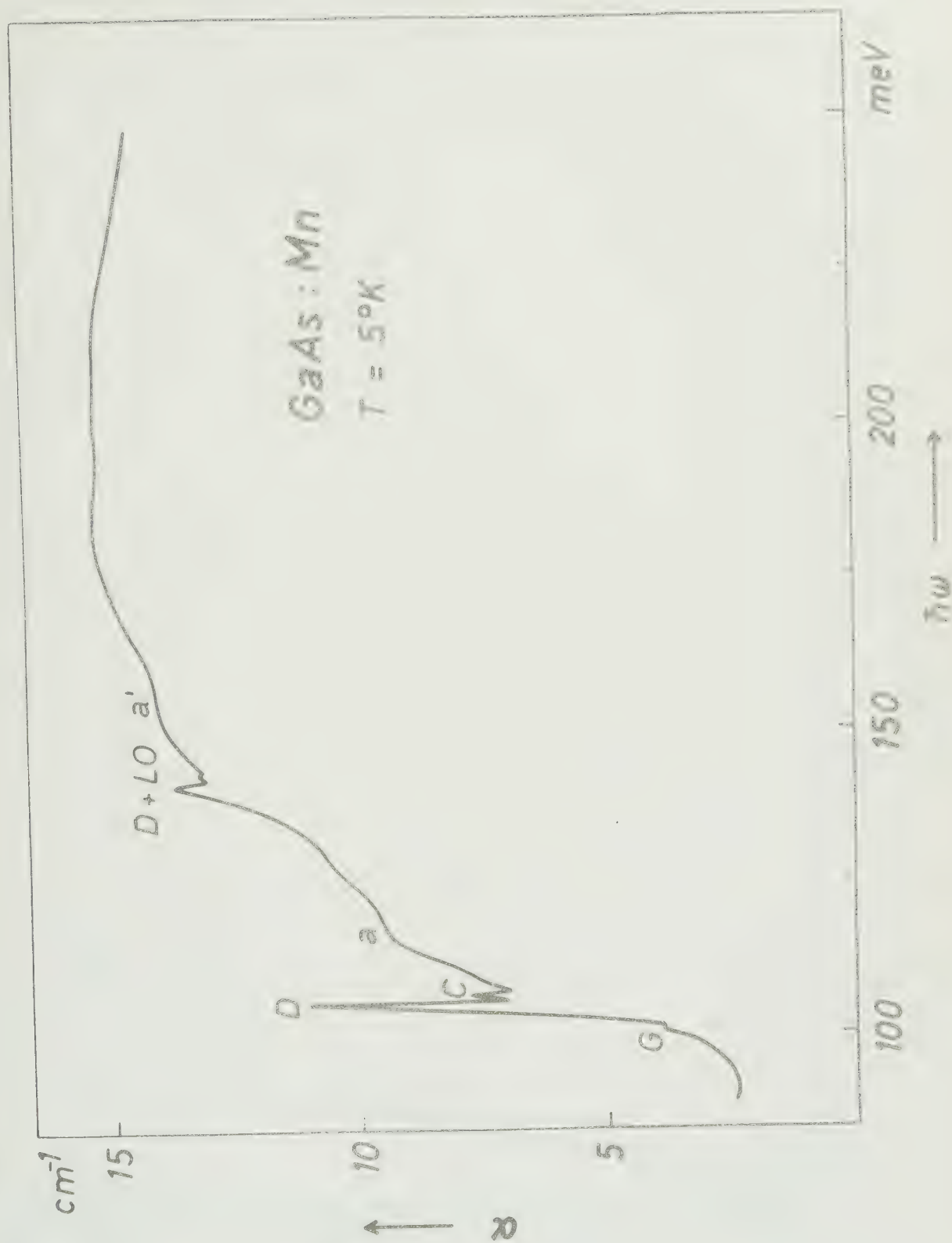


Abb. 19

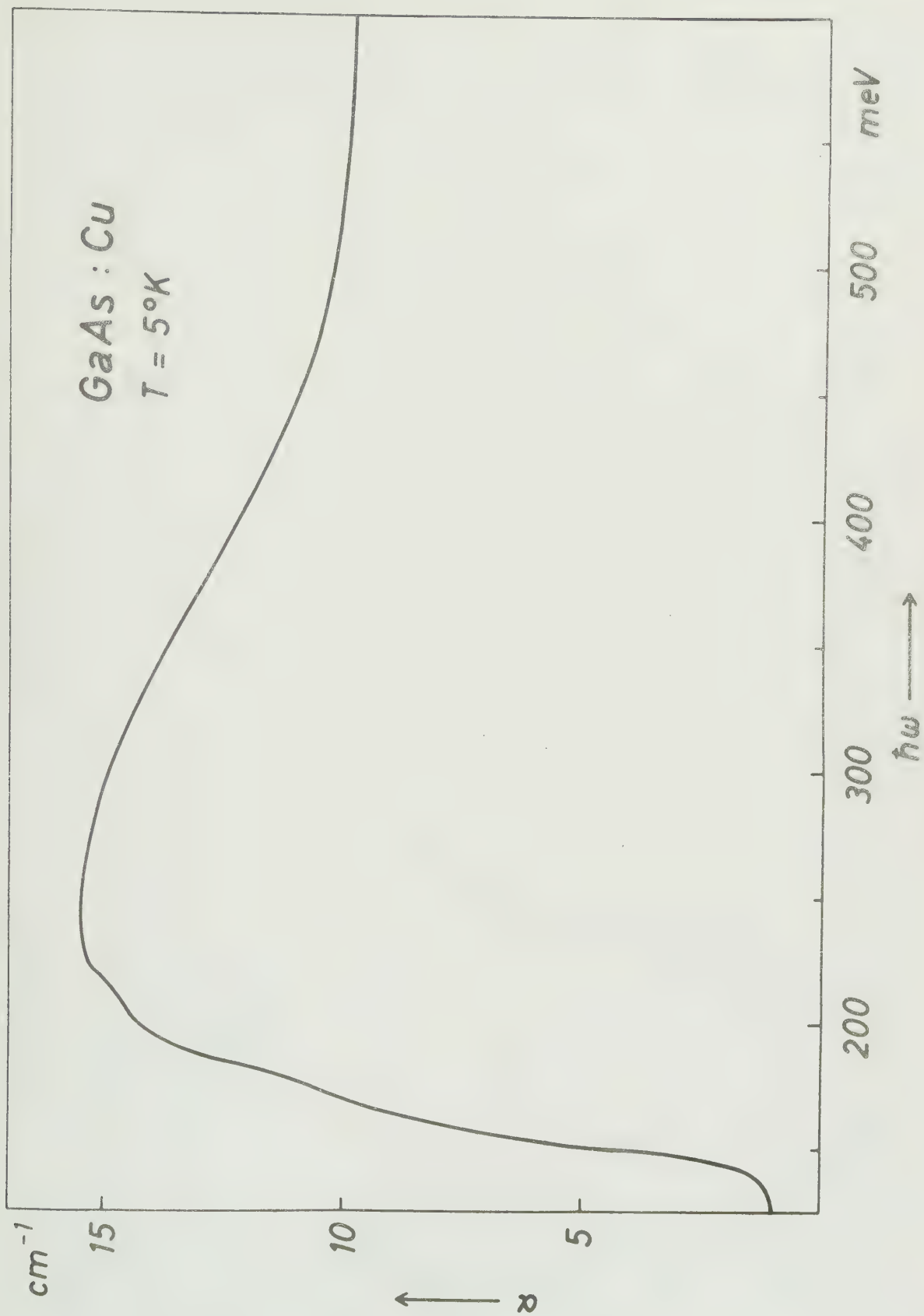


Abb. 20



Abb. 21

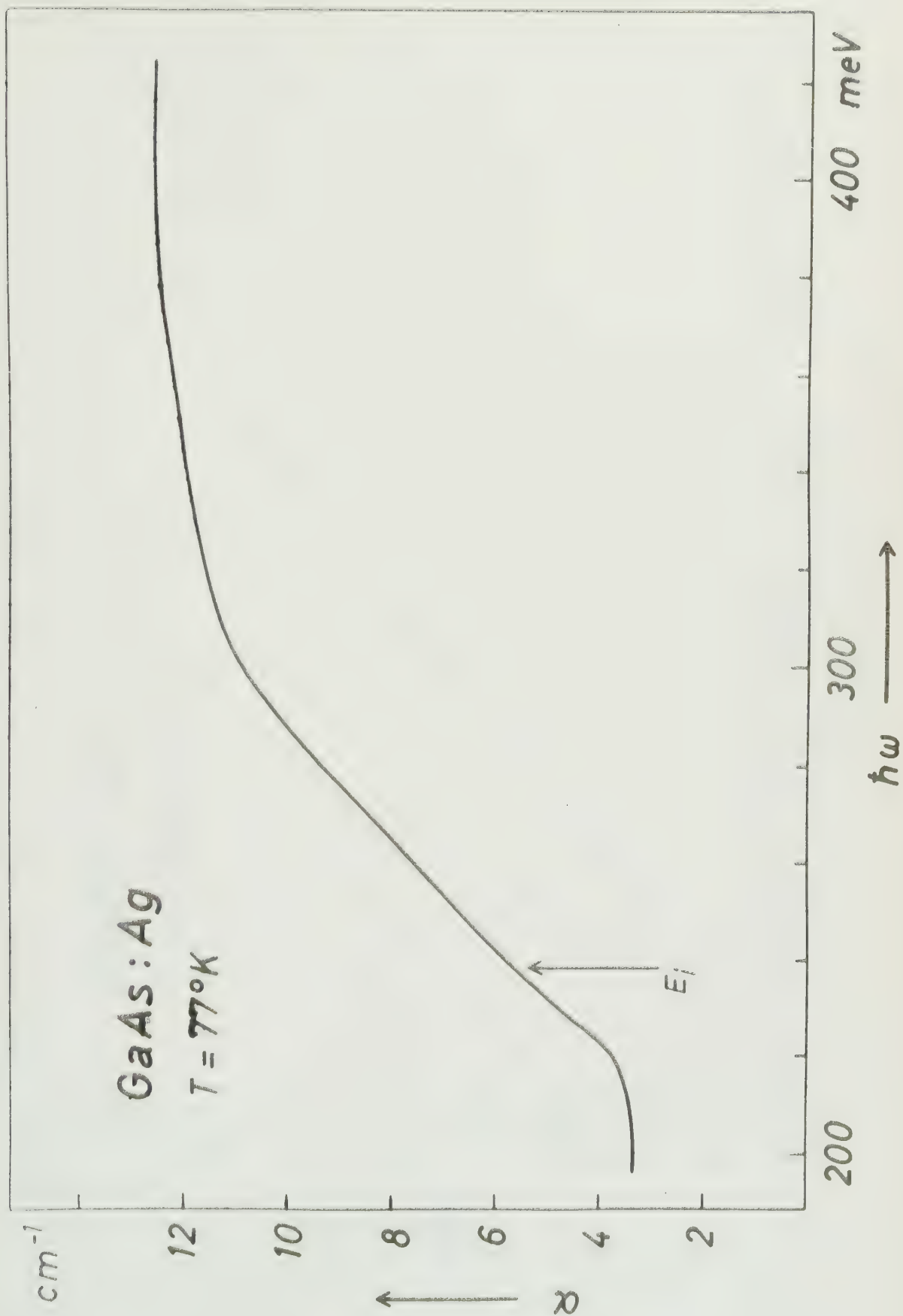


Abb. 22

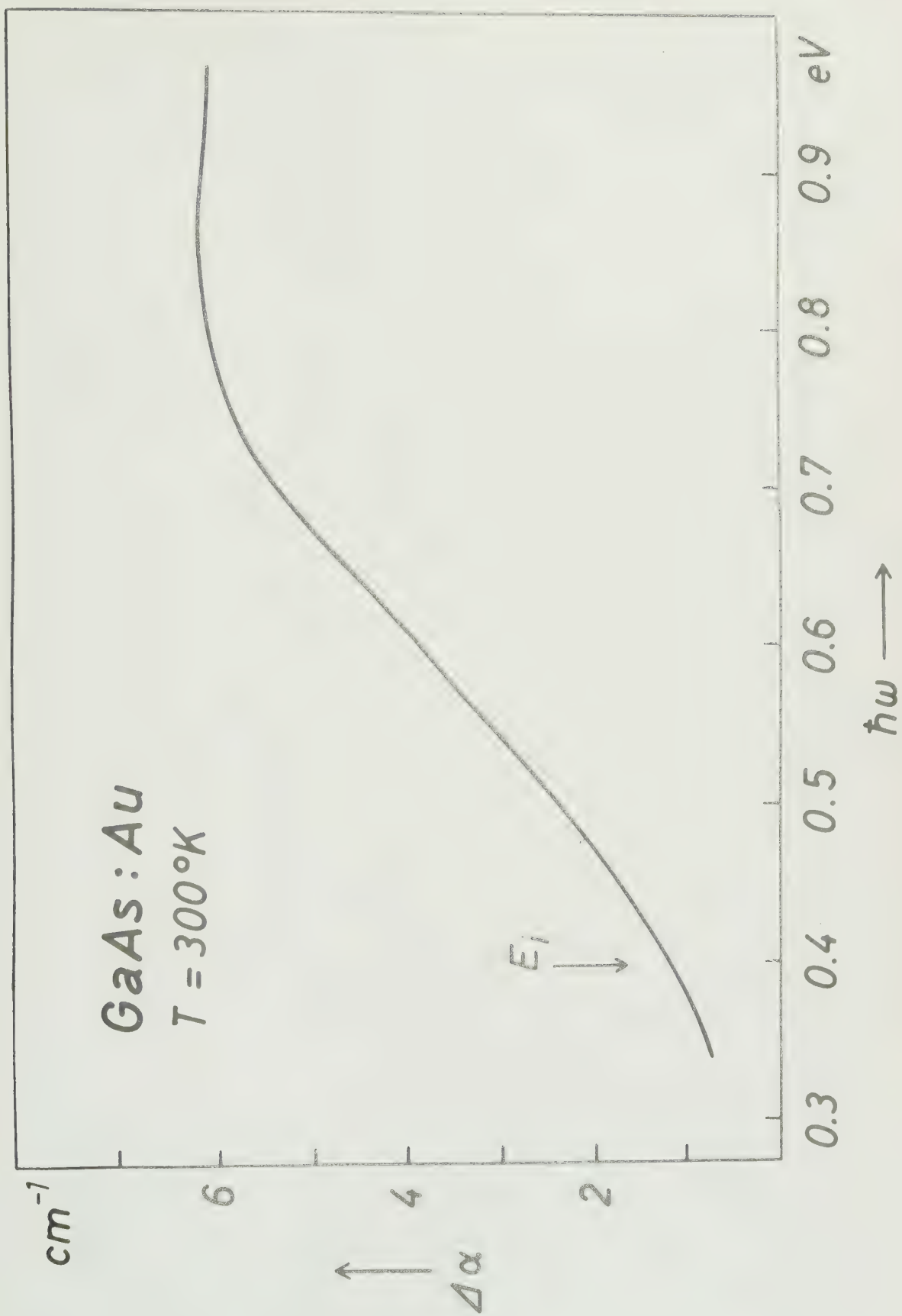


Abb. 23

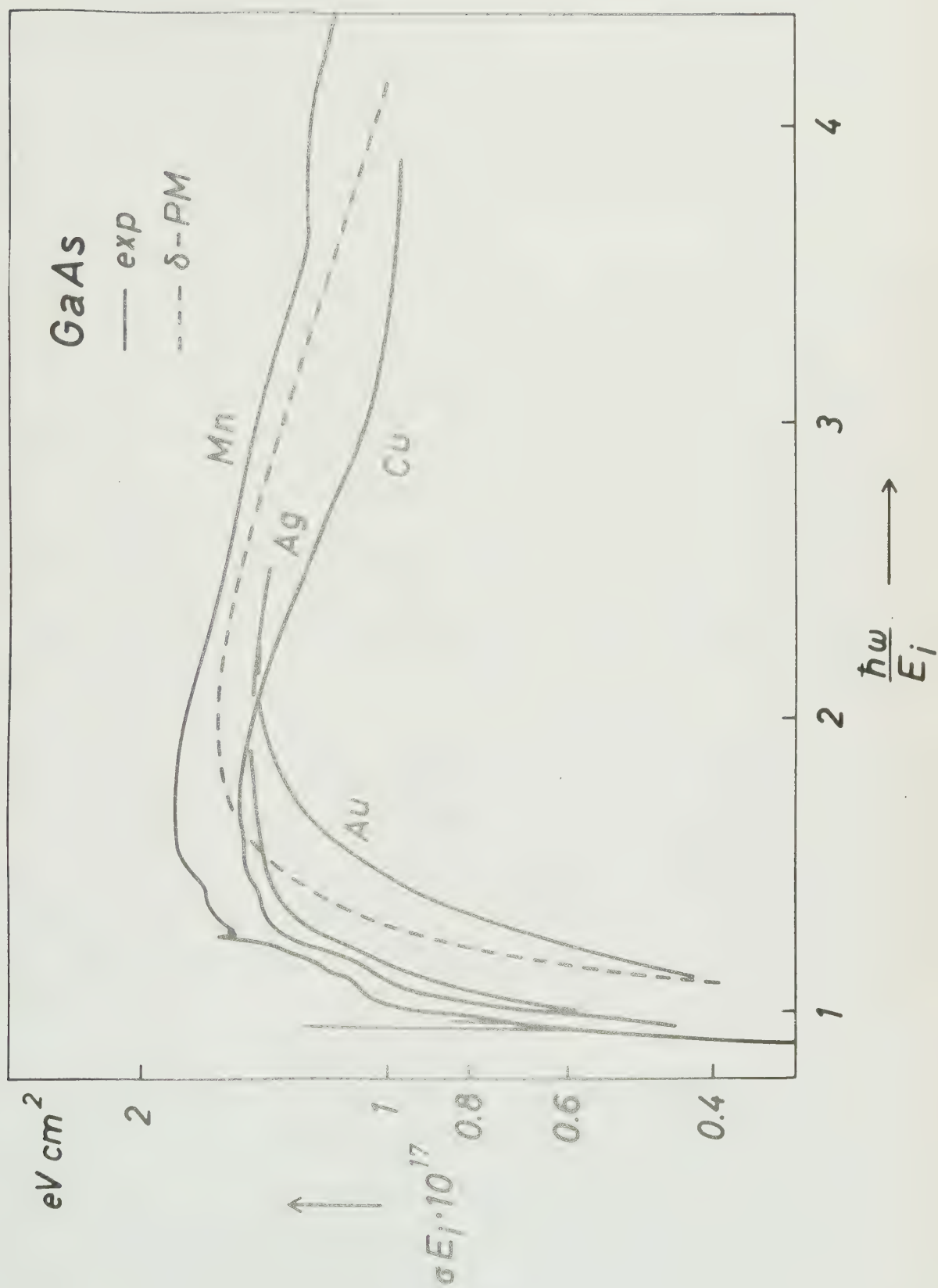


Abb. 24



Mein besonderer Dank gilt meinem Lehrer, Herrn Professor H. J. Queisser, der mir diese Arbeit am Physikalischen Institut ermöglichte. Seine zahlreichen Anregungen und Ermutigungen, sowie seine ständige Diskussionsbereitschaft hat die vielfältigen Themen dieser Untersuchung entscheidend gefördert.

Die Zusammenarbeit mit Herrn Dipl.-Phys. M. Kautzsch und Herrn Dipl.-Phys. F. Willmann bei den Emissivitätsmessungen möchte ich besonders hervorheben. Die Lumineszenzuntersuchungen sind durch die tätige Mitarbeit von Herrn Dipl.-Phys. W. Schairer zustande gekommen; für seine unermüdliche Bereitschaft zu experimenteller und theoretischer Hilfe möchte ich mich an dieser Stelle herzlich bedanken. Herr P. Hiesinger hat freundlicherweise viele Hall-Effekt-Messungen durchgeführt.

Allen anderen Institutskollegen, die mich bei der Durchführung der Arbeit unterstützt haben, möchte ich danken, besonders den Herren Dipl.-Phys. N. Marschall, Dipl.-Phys. G. Güttler, Dr. R. Fischer, Dr. U. Heim, Dr. D. Fröhlich, Dipl.-Phys. H. Zetsche, Dipl.-Phys. D. Bimberg und Dr. E. Schönherr.

Die Unterstützung der mechanischen Werkstatt beim Bau der Apparatur verdient große Anerkennung; Herrn Meides sei stellvertretend für seine Mitarbeiter gedankt. Herr H. Vogel und Herr G. Scholten-Luchsen entwickelten zahlreiche elektronische Geräte, die von großem Wert für diese Arbeit waren.



Frau R. Winkler und Frau A. Diefenbach haben mir dankenswerterweise umfangreiche Zeichen- und Schreibarbeiten abgenommen.

Die Arbeit ist mit Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft und des "Sonderforschungsbereichs Festkörperspektroskopie Darmstadt-Frankfurt" durchgeführt worden.

Lebenslauf

Am 23. Januar 1939 wurde ich in Ludwigshafen am Rhein geboren. Meine Eltern sind der Studienrat Josef Blätte und seine Ehefrau Ilse, geb. Piening.

Von 1945 bis 1950 besuchte ich die Volksschule in Ludwigshafen, danach von 1950 bis 1957 das Naturwissenschaftliche Gymnasium an der Leuschnerstraße. 1957 trat ich in das Naturwissenschaftliche Gymnasium an der Jägerstraße ein, wo ich 1959 die Reifeprüfung bestand.

Im Sommersemester 1959 begann ich mit dem Studium der Physik an der Universität Heidelberg. Meine Diplomarbeit machte ich im Institut für Angewandte Physik bei Professor K. Tamm. Die Arbeit befaßte sich mit den dielektrischen Eigenschaften von Ionenkomplexen in wässriger Lösung. Im Februar 1966 legte ich die Diplom-Prüfung ab.

Im Oktober 1966 begann ich am Physikalischen Institut der Universität Frankfurt am Main bei Professor H. J. Queisser mit der Dissertation.

Meine akademischen Lehrer waren an der Universität Heidelberg:

Prof. W. Fricke	Prof. H. Kopfermann	Prof. K. Tamm
Prof. O. Haxel	Prof. G. Köthe	Prof. W. Wessel
Prof. U. Hofmann		

und an der Universität Frankfurt am Main:

Prof. W. Martienssen	Prof. H. J. Queisser
----------------------	----------------------

